

SÉRIE A, N° 1360

N° D'ORDRE :

2225

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

E. RINCK

1^{re} THÈSE. — ÉQUILIBRES A L'ÉTAT FONDU ENTRE SELS ET MÉTAUX
ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le  juillet 1932 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN	<i>Président.</i>
V. AUGER	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1932

SÉRIE A, N° 1360

N° D'ORDRE :

2225

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

E. RINCK

1^{re} THÈSE. — ÉQUILIBRES A L'ÉTAT FONDU ENTRE SELS ET MÉTAUX
ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juillet 1932 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN	<i>Président.</i>
V. AUGER	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires... { H. LE CHATELIER. E. HEROUARD.
 H. LEBESGUE. EMILE PICARD.
 A. FERNBACH. RÉMY PERRIER.
 A. LEDUC.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonctions et th. des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY...	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
LÉON BERTRAND..	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL.....	Mécanique-rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH...	Physique théorique et phys. céleste.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT...	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.
E. ESCLANGON...	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM..	Botanique.
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
H. BEGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P.C.N.)
A. GUILLET.....	Physique.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.
A. DEREIMS.....	Géologie.
H. MOUTON.....	Chimie physique.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.
ROBERT-LEVY...	Zoologie.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.
E. DARMOIS.....	Physique.
G. BRUHAT.....	Physique.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. math.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
FOCH.....	Méc. expér. des fluides.
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
DE BROGLIE.....	Théories physiques.
LABROUSTE.....	Physique du Globe.
FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
PRENANT.....	Zoologie.
P. JOB.....	Chimie générale.
CHRETIEN.....	Optique appliquée.
G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
GARNIER.....	Mécanique Rationnelle.



Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA FIANCÉE

A Monsieur Louis HACKSPILL
Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Hommage de profonde reconnaissance.

A Monsieur le Professeur

GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut

Très respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉQUILIBRES A L'ÉTAT FONDU ENTRE SELS ET MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

Par E. RINCK

INTRODUCTION

Les travaux de R. Lorenz et de ses collaborateurs (1) ont attiré récemment l'attention sur les équilibres entre sels et métaux fondus. Ces auteurs ont montré que ces réactions présentent non seulement quelque intérêt pratique pour l'industrie métallurgique, mais qu'elles sont surtout importantes du point de vue de la science pure.

Lorenz ayant uniquement opéré sur des métaux lourds tels que le plomb, le thallium, l'étain et le cadmium, nous avons abordé ces questions par l'étude des équilibres entre sels et métaux alcalins.

Une telle réaction : entre le potassium, le sodium et leurs hydroxydes à l'état fondu, a déjà été étudiée d'une manière partielle par G. F. Jaubert (2) en 1908. Nous avons commencé par reprendre ce travail, puis par aborder l'étude des équilibres entre le potassium, le sodium et leurs halogénures.

A la suite de ses recherches, R. Lorenz (3) avait proposé une nouvelle loi d'action de masse, destinée aux systèmes condensés. Une vérification paraissait intéressante dans les cas que nous venions de traiter.

L'application de cette loi exige la connaissance du volume

moléculaire des constituants, prenant part à l'équilibre. Ces grandeurs n'étant pas connues pour les métaux alcalins, nous avons fait des mesures de densité pour le potassium et pour le sodium au voisinage de leurs températures d'ébullition.

Désirant étendre ce travail à des équilibres entre sels et métaux alcalino-terreux, nous avons été amené à reprendre l'étude du système formé par le calcium, le sodium et leurs chlorures, publié à cette époque par R. Lorenz et R. Winkler (4), les résultats obtenus par ces auteurs nous paraissant en désaccord avec la règle des phases.

Ayant entrevu au cours de ce travail une nouvelle méthode, permettant de déterminer avec précision la courbe de solubilité réciproque de deux métaux partiellement miscibles, nous l'avons appliquée aux alliages calcium-sodium. La découverte, à cette occasion, d'une transformation allotropique du calcium nous a conduit à faire une étude analogue dans le cas du baryum.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de M. L. Hackspill, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg. Qu'en ces lignes, mon maître veuille bien trouver l'expression de ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner et pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. G. Ribaud, professeur de physique à la Faculté des Sciences, pour ses encouragements et ses conseils précieux qui m'ont bien souvent guidé dans mes recherches.

Je prie Messieurs les membres de la commission d'examen d'agréer l'expression de mes sincères remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du jury.

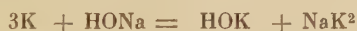
PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ÉQUILIBRES A L'ÉTAT FONDU ENTRE LE POTASSIUM, LE SODIUM ET LEURS HYDROXYDES

Jaubert (2) en 1908 a étudié cette réaction en vue de l'obtention d'alliages liquides de potassium et de sodium.

Dans des ballons en verre d'Iéna, vides d'air, il chauffait vers 300° C. des mélanges soit de potassium et de soude caustique, soit de sodium et de potasse caustique. D'après ce chercheur les réactions suivantes ont lieu :

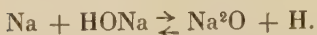


Les combinaisons NaK et NaK² ayant des chaleurs de formation notables, on serait en présence « d'un genre de réactions nouveau, basé sur un équilibre spécial entre la chaleur de formation des alliages et la chaleur des hydrates fondus. En effet, dans les nombreux essais que j'ai exécutés, et même en faisant varier sensiblement les proportions des substances employées, on obtient toujours des alliages répondant assez exactement aux formules NaK et NaK² ».

Cette manière de voir fut déjà discutée peu de temps après par Le Blanc et Weyl (5), qui au cours d'un travail ayant pour objet l'action des métaux sur les hydrates alcalins fondus, ont repris quelques expériences de Jaubert. Comme leurs recherches étaient dirigées principalement vers le déga-

gement gazeux accompagnant ces réactions, ils n'ont pas étudié d'une façon systématique le bien fondé de l'hypothèse de Jaubert. Pourtant ils pensent que les résultats obtenus par ce savant indiquent qu'il s'agit d'une réaction d'équilibre de la forme :

$\text{Na} + \text{HOK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{HONa}$ accompagnée de la réaction secondaire :



Pour élucider cette question, nous avons repris l'étude du système.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Voulant travailler dans les mêmes conditions que Jaubert, nous avons opéré tout d'abord dans des tubes en verre « Supremax Jena ». Chargés des corps réagissants, ils sont chauffés dans un four électrique horizontal, après qu'on y a fait le vide. On agite à la main à l'aide d'une tige de verre soudée au tube. Malheureusement les tubes explosent régulièrement au cours du refroidissement, même lent. Des essais effectués dans un four transparent nous ont montré, que par suite de l'attaque du verre par le mélange réagissant, des fentes très fines se produisent. L'air pénètre dans le vide partiel et se mélange à l'hydrogène dégagé par réaction entre les métaux et l'eau toujours présente dans les alcalis caustiques. Le mélange tonnant est allumé par l'alliage liquide qui devient incandescent au contact de l'air.

Dans la suite nous avons couramment employé des tubes scellés en acier, d'une longueur de 12 à 15 cm. et d'un diamètre de 2 cm. Comme le fer n'intervient pas dans la réaction, ces tubes nous ont donné toute satisfaction.

Quelques essais spéciaux ont été effectués dans des tubes beaucoup plus longs, dont une partie se trouve en dehors du four. Cette extrémité étant froide, on peut la fermer par un

bouchon, livrant passage au couple thermoélectrique en nichrome ATE — BTE des aciéries d'Imphy, qui plonge directement dans la masse fondue.

En général le couple est placé à l'extérieur du tube. Des expériences préalables ont permis de trouver en fonction de la température du four, celle régnant à l'intérieur de la masse réagissante. Cette température est ainsi connue à 10° C. près, précision amplement suffisante comme nous le verrons plus loin.

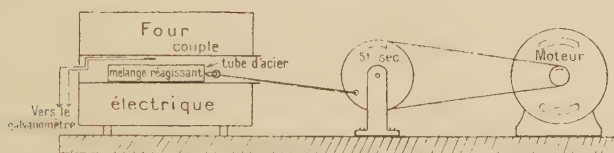


Fig. 1.

Une agitation énergique du mélange est réalisée par un rapide mouvement de va-et-vient, imprimé au tube par une poulie à excentrique, mue par un petit moteur électrique (fig. 1). La poulie tournant avec une vitesse uniforme de 5 tours par seconde, le tube reçoit 10 secousses par seconde.

MODE OPÉRATOIRE

Pour étudier la réaction $\text{Na} + \text{HOK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{HONa}$, on peut partir soit d'un mélange de sodium et de potasse caustique, soit de potassium et de soude caustique. Le sodium étant plus facilement maniable et meilleur marché que le potassium, nous sommes généralement parti du premier mélange. Les corps employés étaient des produits purs du commerce. La potasse et la soude caustiques, à l'alcool, sont déshydratées par fusion prolongée dans une capsule d'argent.

Dans le tube d'acier bien séché on introduit alors les

quantités voulues de potassium ou de sodium et d'alcali caustique, pesées au vingtième de gramme près. Le tube scellé est placé dans le four déjà chaud. Lorsque la température d'équilibre est atteinte (soit ici 400° C.), on met en marche l'agitation. Dans une première phase de l'opération, le tube est agité en position horizontale pendant 20 à 30 minutes. Des expériences ont montré que ce temps est largement suffisant pour atteindre la fin de la réaction. Dans une deuxième phase, le tube est maintenu un temps égal et à la même température en position verticale, afin de faciliter la séparation des deux liquides : hydroxydes et métaux alcalins fondus. Enfin on étouffe le système par un refroidissement brusque dans l'eau froide. Pour travailler rapidement, il est avantageux de préparer plusieurs tubes, qu'on chauffe l'un après l'autre dans les mêmes conditions.

PARTIE ANALYTIQUE

Après refroidissement complet, le tube est ouvert en sciant le couvercle. On constate qu'on est en présence de deux phases :

- 1° Alliage liquide de potassium et de sodium qui surnage ;
- 2° Hydroxydes alcalins solides au fond.

Analyse de la phase métallique. — Il résulte du diagramme de solidification des alliages potassium-sodium, dressé par Van Bleiswijk (6), que ces alliages sont liquides à la température ordinaire. Pourtant les mélanges titrant moins que 33 ou plus 83 o/o atomes de potassium contiennent du sodium ou du potassium solide en suspension. Les densités de ces solides diffèrent peu de celle du liquide, de sorte que le phénomène de liquation doit être peu prononcé. Pour éliminer cette cause d'erreur, nous avons toujours analysé la presque totalité de l'alliage préalablement agité.

Le métal est versé par petites portions dans de l'alcool

absolu. La réaction étant terminée, on dilue avec de l'eau et on prélève une fraction connue du liquide. On détermine :

1° L'alcalinité totale, par titrage avec de l'acide chlorhydrique ;

2° Le potassium, par la méthode au perchlorate.

Le sodium est trouvé par différence.

Analyse de la phase hydroxydes. — La séparation des deux phases : métaux et hydroxydes, n'est jamais parfaite, même si la surface de séparation paraît bien nette. Une quantité notable d'alliage liquide reste adhérente à celle-ci ou subsiste dans les fentes et cavités de la masse des hydroxydes. Or dès que cet alliage est au contact de l'air, il s'oxyde. La concentration du potassium dans la phase métallique étant toujours différente de celle de la potasse dans la phase hydroxydes, il en résulte que cette oxydation fait varier la composition de cette dernière. Nous avons vainement essayé d'éliminer la totalité de l'alliage par des lavages dans des liquides indifférents. Finalement nous avons opéré de la façon suivante :

La majeure partie de l'alliage liquide étant retirée, le tube de fer est fermé par un bouchon en caoutchouc, livrant passage à un entonnoir à robinet et à un tube à dégagement plongeant dans une cuve à eau. Petit à petit on fait arriver de l'eau sur la masse. L'hydrogène dégagé est recueilli dans des éprouvettes graduées. A partir du volume obtenu, on peut calculer la masse de potassium et de sodium qui lui a donné naissance ; ou ce qui revient au même, la masse de potasse et de soude caustiques provenant de l'action de l'eau sur ces métaux.

Le dégagement une fois terminé, on dilue avec de l'eau et on détermine comme précédemment :

1° L'alcalinité totale par titrage avec de l'acide chlorhydrique et 2° la potasse caustique par dosage du potassium à l'état de perchlorate.

La soude est trouvée par différence.

Des chiffres bruts ainsi obtenus on déduit les quantités correspondant aux métaux dissous.

EXISTENCE D'UN ÉQUILIBRE STABLE

La réaction $\text{Na} + \text{HOK} = \text{K} + \text{HONa}$ est une réaction d'équilibre si les conditions suivantes sont satisfaites :

1° La composition finale doit être indépendante des masses des phases en présence ;

2° On doit pouvoir arriver à l'équilibre en partant soit de potassium et de soude caustique, soit de sodium et de potasse caustique.

La première condition se vérifie de la façon suivante :

Dans un tube fermé par un bouchon, nous avons chauffé 6 g. de sodium avec 6 g. de potasse caustique. Après refroidissement on prélève le tiers de l'alliage formé. On effectue une nouvelle chauffe dans des conditions identiques à la première. On retire alors la moitié de l'alliage, puis on chauffe de même une troisième fois. Voici le résultat de l'analyse des trois échantillons d'alliage. Il contenait :

Après une première chauffe .	33,1 o/o	atomes de potassium
Après une deuxième chauffe.	33,5 o/o	» » »
Après une troisième chauffe.	33,4 o/o	» » »

Il résulte de cette expérience que la composition de chaque phase reste constante, lorsque les masses de ces phases varient.

Si la deuxième condition est satisfaisante, on doit notamment arriver au même état d'équilibre, en partant de mélanges équimoléculaires soit de sodium et de potasse caustique, soit de potassium et de soude caustique. L'expérience nous a donné :

Avec le premier mélange :

Phase métallique	Phase hydroxydes
61,2 o/o K et 38,8 o/o Na	35,5 o/o HOK et 64,5 o/o HONa

Avec le deuxième mélange :

Phase métallique	Phase hydroxydes
61,6 o/o K et 38,4 o/o Na	38,5 o/o HOK et 61,5 o/o HONa

RÈGLE DES PHASES

Ayant ainsi démontré l'existence d'un équilibre stable, on peut appliquer la loi des phases à ce système. Comme tous les équilibres entre sels et métaux alcalins que nous allons étudier, il est formé par trois constituants indépendants. Le sodium et le potassium d'une part, la soude et la potasse caustiques d'autre part, sont miscibles en toute proportion à l'état fondu. En tube scellé, le système est constitué par trois phases, dont deux liquides : hydroxydes et métaux fondus, et la troisième gazeuse. Il est donc bivariant. Si à température donnée, on fixe la composition d'une phase, la pression et toutes les concentrations sont déterminées. La phase vapeur n'a pas d'influence sensible sur l'équilibre. On peut donc représenter un tel système par des isothermes, donnant en fonction de la concentration du potassium dans la phase métallique, celle de la potasse caustique dans la phase hydroxydes (v. fig. 3).

Remarquons ici que la réaction secondaire $\text{Na} + \text{HONa} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$ de Le Blanc et Weyl (5) ne peut avoir lieu dans nos conditions de travail. En effet l'étude complète du système $\text{Na} + \text{HOK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{HONa}$ a été effectuée à 400° C. Or Le Blanc et Brode (7) ont montré que le sodium n'a aucune action sur la soude caustique à 400° C. Même à des températures de l'ordre de 600° C. et dans des conditions favorables (courant d'azote entraînant l'hydrogène formé), il faut plusieurs heures pour libérer quelques milligrammes de ce gaz selon la réaction : $\text{Na} + \text{HONa} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$. Il nous paraît certain qu'en tube scellé et sous atmosphère d'hydrogène (dégagé par réaction des métaux alcalins sur l'eau toujours présente) cette réaction n'intervient pas.

RÉSULTATS OBTENUS

Les données expérimentales, résultant de l'étude de l'isotherme 400° C. de la réaction $\text{Na} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaOH}$ sont réunies dans le tableau n° 1. On remarque que ce tableau est divisé en deux parties caractérisant l'état initial et l'état final.

État initial. — Pour atteindre l'équilibre nous sommes généralement parti d'un mélange de sodium et de potasse caustique. On peut déduire des considérations précédentes que la composition de chaque phase est déterminée si l'on a fixé le rapport $\frac{\text{HOK}}{\text{Na}}$ (ou $\frac{\text{HONa}}{\text{K}}$) du nombre de molécules de potasse (ou de soude) au nombre d'atomes de sodium (ou de potassium) du mélange initial. Il est intéressant de montrer dans un graphique les relations qui existent entre l'état initial et l'état final du système (voir fig. 2). Pour une valeur du rapport $\frac{\text{HOK}}{\text{Na}} = 0$, les concentrations en potassium de la phase métallique et les concentrations en potasse caustique de la phase hydroxydes sont nulles. Pour une valeur très grande de ce rapport, ces concentrations deviennent égales à l'unité (ou 100 o/o).

En portant en abscisses le rapport moléculaire $\frac{\text{HOK}}{\text{Na}}$ et en ordonnées les concentrations, on obtient donc deux courbes qui partent de l'origine et deviennent asymptotes à l'ordonnée 100 pour des valeurs de l'abscisse très grandes. Nous montrerons au chapitre VII que l'on obtient des courbes symétriques si l'on porte en abscisses non pas le rapport initial lui-même, mais son logarithme, le centre de symétrie étant le point de coordonnées (0,50) (fig. 2). Dans le même graphique nous avons tracé en traits discontinus les courbes obtenues en portant en abscisses le logarithme du rapport $\frac{\text{NaOH}}{\text{K}}$. Les ordonnées des deux réseaux de courbes doivent évidemment

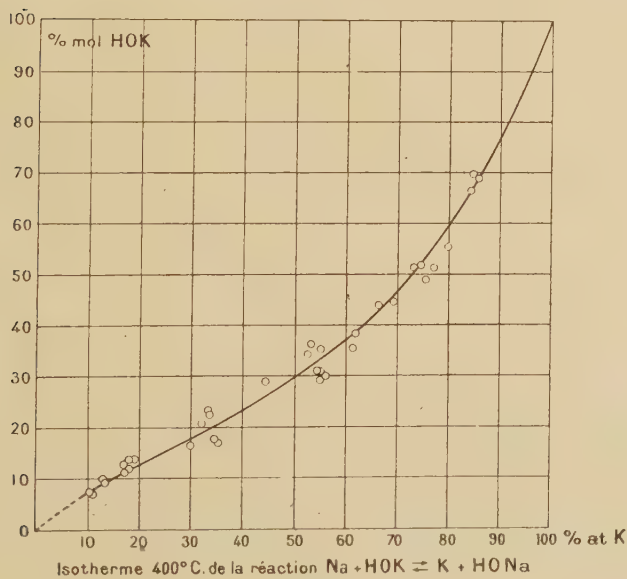
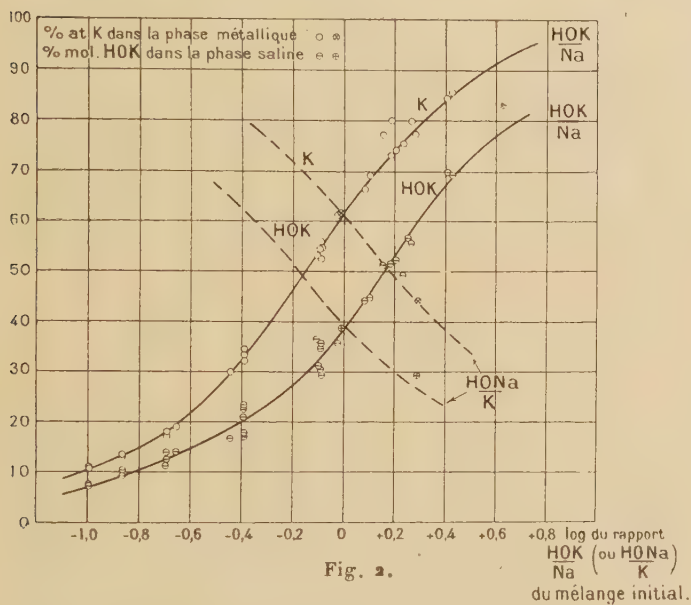


Fig. 3.

avoir la même valeur pour $\log \frac{\text{HOK}}{\text{Na}} = \frac{\text{HONa}}{\text{K}} = 0$. On constate que c'est bien le cas sur la figure n° 2.

État final. — A partir des données relatives à l'état final, nous avons tracé l'isotherme 400° C. de la réaction :

$\text{Na} + \text{HOK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{HONa}$ (fig. 3). Comme l'exige la règle des phases, cette isotherme ne présente aucune discontinuité.

PRÉCISION DES RÉSULTATS

La figure n° 3 montre que les points expérimentaux se placent assez irrégulièrement au voisinage de la courbe que nous y avons fait passer. Ce fait semble résulter de l'action de deux facteurs : mauvaise méthode analytique et superposition d'un équilibre secondaire à la réaction principale.

1° *Erreurs analytiques.* — Lors de l'étude de la méthode analytique employée, nous avons déjà attiré l'attention sur ses déficiences. En effet, si l'analyse des alliages potassium-sodium est une opération relativement facile et assez précise, il n'en est pas de même de l'analyse de la phase hydroxydes. Si tel est le cas, l'erreur sur le résultat provient donc principalement de ce côté. Cette prévision est confirmée par l'aspect de la courbe : composition de la phase hydroxydes en fonction du logarithme du rapport $\frac{\text{HOK}}{\text{Na}}$ du mélange initial (fig. 2). En comparant la dispersion des points expérimentaux de la courbe relative aux métaux avec celle de la courbe relative aux hydroxydes, on constate que pour un même rapport initial, les points de cette dernière occupent un champ bien plus étendu que ceux de la première. Les erreurs analytiques sont donc commises, pour la plupart, en déterminant la composition de la phase hydroxydes.

Remarque. — Il est facile de calculer la composition de cette

phase à partir du rapport initial $\frac{\text{HOK}}{\text{Na}} = m$ (ou $\frac{\text{HONa}}{\text{K}} = m'$) et de la composition de la phase métallique. Soient x et $1 - x$ les concentrations moléculaires du potassium et du sodium dans la phase métallique; y et $1 - y$ celles de la potasse et de la soude dans la phase hydroxydes, on a :

$y = \frac{1-x}{m'}$ si l'on part d'un mélange de potassium et de soude caustique ;

$y = 1 - \frac{x}{m}$ si l'on part d'un mélange de sodium et de potasse.

Pourtant il serait erroné de croire que les valeurs de y ainsi calculées soient plus exactes que celles trouvées par voie d'analyse. Il est vrai que dans l'expression de y , x est connu avec une bonne précision. Il n'est pas de même du rapport m ou m' . Même en pesant exactement les masses mises en réaction, on ne peut éviter une hydratation et carbonatation partielle au moment de la fermeture du tube au chalumeau. Il en résulte une incertitude sur m ou m' . De plus, dans l'expression mathématique de y on ne tient pas compte de la solubilité notable des métaux alcalins dans les hydroxydes fondus. Pratiquement les valeurs de y calculées se rapprochent des chiffres expérimentaux. Dans les tableaux nous donnons toujours ces dernières valeurs.

RÉACTION SECONDAIRE

En manipulant des alcalis caustiques à l'air, il se produit toujours une légère carbonatation. Or on sait (8) que la soude caustique et le carbonate de sodium sont miscibles en toute proportion à l'état fondu. Il est plus que probable que la potasse fondue de même peut dissoudre une certaine quantité de carbonates. Nos résultats se rapportent donc à l'équilibre entre le potassium, le sodium et des solutions très éten-

dues de carbonates de ces métaux dans les alcalis caustiques. La concentration en carbonates pouvant varier d'un essai à l'autre, il paraît évident que la composition d'équilibre varie en conséquence. On peut admettre que tout se passe comme si la réaction secondaire :

$2\text{Na} + \text{CO}^3\text{K}^2 \rightleftharpoons 2\text{K} + \text{CO}^3\text{Na}^2$ se superposait à la réaction principale : $\text{Na} + \text{HOK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{HONa}$.

VARIATION DE L'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

A la température ordinaire, l'effet thermique de la réaction $\text{Na} + \text{HOK} = \text{K} + \text{HONa} - 1,9 \text{ K cal}$ est très faible.

Il en est encore de même à 400°C , sa valeur calculée à l'aide des tables est alors de $- 2,9 \text{ K cal}$. On doit donc s'attendre à ce qu'une variation même notable de la température ne produise pas un déplacement sensible de l'équilibre. Nous l'avons vérifié par l'expérience suivante :

A partir d'une trentaine de grammes d'un mélange de rapport initial $\text{KOH/Na} = 0,409$, on réalise l'équilibre à 400°C . dans un tube de fer très long, fermé par un bouchon. Après refroidissement on prélève une petite quantité de l'alliage liquide formé. On réalise un nouvel équilibre à 550°C . et on retire un deuxième échantillon d'alliage. Dans une troisième opération, on chauffe de même à 700°C . Voici le résultat de l'analyse des trois échantillons :

Equilibre à 400°C . phase métallique : $31,8 \text{ o/o K}$ et $68,2 \text{ o/o Na}$.

Equilibre à 550°C . phase métallique : $31,1 \text{ o/o K}$ et $68,9 \text{ o/o Na}$.

Equilibre à 700°C . phase métallique : $31,4 \text{ o/o K}$ et $68,6 \text{ o/o Na}$.

Phase hydroxydes : $18,5 \text{ o/o HOK}$ et $81,5 \text{ o/o HONa}$.

La variation de la composition d'équilibre est inférieure

aux erreurs expérimentales, lorsque la température augmente de 300° C.

Le point représentatif de l'équilibre à 700° C. se place même remarquablement bien sur l'isotherme 400° C. Ces résultats confirment les prévisions basées sur le calcul de la chaleur de réaction à 400° C.

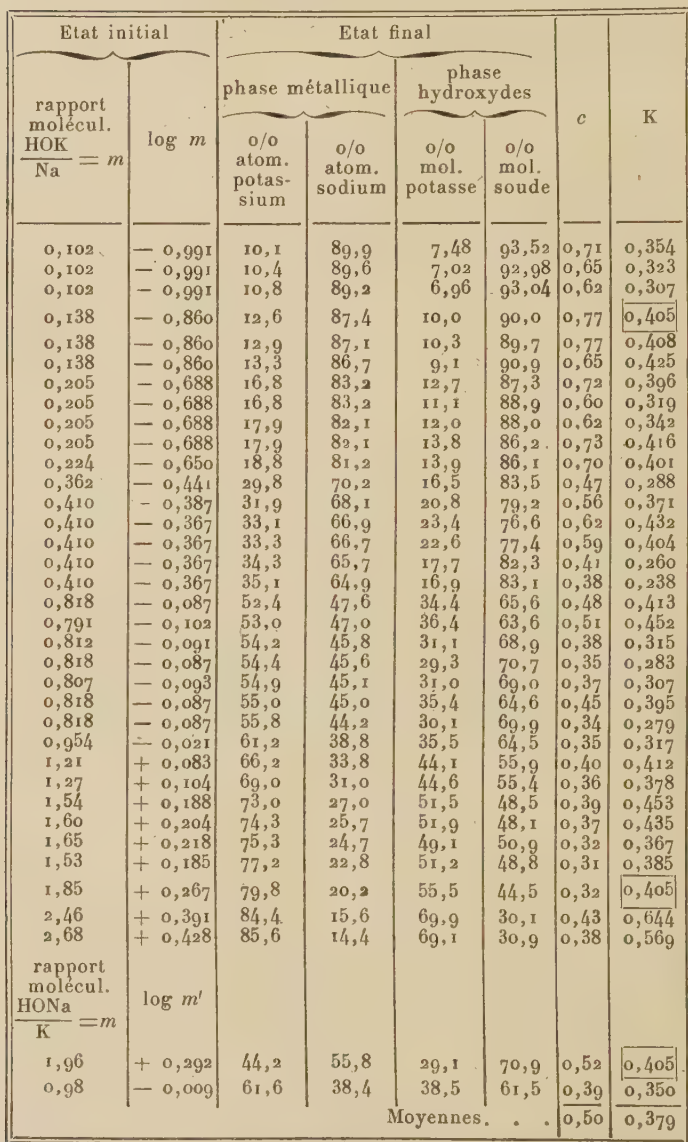
Remarque. — On peut concevoir l'existence d'une loi d'action de masse, applicable au système qui nous occupe. Soient x et $1 - x$ les concentrations du potassium et du sodium dans la phase métallique, y et $1 - y$ celles de la potasse et de la soude caustiques dans la phase hydroxydes, une expression possible de cette loi peut s'écrire :

$$\frac{(1 - x) y}{x \cdot (1 - y)} = \text{constante} = c. \text{ Cette loi a d'ailleurs été}$$

démontrée par R. Lorenz (3) dans son livre, intitulé : *Das Gesetz der chemischen Massenwirkung*.

Dans l'avant-dernière colonne du tableau n° 1 nous avons fait figurer la quantité c pour chaque expérience. Dans la dernière colonne du même tableau, nous donnons les valeurs d'une constante K , se rapportant à une loi d'action de masse plus compliquée. On peut se demander si la réaction que nous venons d'étudier, est régie par une de ces lois. Comme le même problème va se poser pour chacun des équilibres que nous abordons dans la suite, nous avons cru bon de consacrer un chapitre spécial à l'étude et à la discussion de cette question.

Isotherme 400° C. de la réaction d'équilibre



CHAPITRE II

ÉQUILIBRE A L'ÉTAT FONDU ENTRE LE POTASSIUM, LE SODIUM ET LEURS CHLORURES

Les résultats obtenus lors de l'étude de la réaction de Jau-
bert (2) nous ont conduit à examiner de plus près toute la
série des équilibres entre le potassium, le sodium et leurs
halogénures.

Une seule réaction de cette série, celle entre le potassium,
le sodium et leurs chlorures, a été étudiée en 1924 par Jelli-
nek et Tomoff (9). Les points d'ébullition de ces métaux se
trouvant aux environs des points de fusion de leurs chloru-
res, on est obligé de travailler en vase clos à des tempé-
ratures dépassant 800° C. Jellinek et Tomoff ont évité cette diffi-
culté expérimentale en dissolvant les métaux alcalins dans
du plomb fondu. Ils ont opéré dans des creusets en terre
réfractaire. L'alliage plomb-métal alcalin, très dense, se
trouve au fond, le mélange des chlorures fondus surnage.

Dans ces conditions, ces auteurs ont constaté que la réac-
tion $\text{Na} + \text{ClK} = \text{K} + \text{ClNa}$ est une réaction d'équilibre,
régie d'ailleurs par une loi d'action de masse, telle qu'on a :

$$\frac{(\text{Na}) \cdot (\text{ClK})}{(\text{K}) \cdot (\text{ClNa})} = 12,2 \text{ à } 800^{\circ} \text{ C. (moyenne de trois expériences,}$$

donnant respectivement 10,4 ; 11,4 ; 14,8).

Dans cette expression (Na), (K) sont les chiffres indiquant
le nombre d'atomes de sodium et de potassium pour 100 ato-
mes de métal alcalin dissous dans le plomb ; (ClNa) et (ClK)
sont les chiffres donnant le nombre de molécules de chloru-

res de sodium et de potassium pour 100 molécules de chlorures dans la phase saline.

Ces résultats ont été confirmés par Jellinek et Czerwinski (10). Leur méthode de travail était légèrement différente. Comme Jellinek et Tomoff, ces auteurs ont étudié l'équilibre entre les chlorures alcalins et des alliages de plomb avec le potassium et le sodium, les alliages étant préparés dans le bain même par électrolyse du mélange salin fondu en présence d'une cathode en plomb. Trois expériences montrent que dans ces conditions l'équilibre chimique est atteint et qu'on a comme précédemment :

$$\frac{(\text{Na}).(\text{ClK})}{(\text{K}).(\text{ClNa})} = 11,1 \text{ à } 1000^0 \text{ C. environ (moyenne de trois essais qui donnent : } 13,0 ; 11,2 ; 9,0).$$

On peut reprocher à ces auteurs le petit nombre d'expériences qu'ils ont effectuées. Conclure des résultats de trois essais que la loi d'action de masse s'applique à ce système nous paraît quelque peu audacieux. De plus l'introduction du plomb semble peu avantageuse. L'évaporation des métaux alcalins n'est pas évitée et l'interprétation des résultats est rendue délicate.

En collaboration avec M. L. Hackspill (12), nous avons repris l'étude de cette réaction en faisant agir du sodium ou du potassium sur leurs chlorures sans aucun intermédiaire ou dissolvant. L'obligation de travailler en vase clos est largement compensée par le fait de se trouver ainsi en présence de phénomènes relativement simples, facilement explicables.

MODE OPÉRATOIRE

Comme précédemment nous avons opéré dans des tubes scellés en acier. Il résulte des travaux de L. Hackspill et Grandadam (11) qu'aux environs de 1000^0 C. et dans des circonstances favorables (vide poussé), le fer ne réagit que pén-

blement avec les chlorures alcalins. Dans nos conditions de travail, c'est-à-dire sous pression et en présence de métaux alcalins, cette réaction n'intervient pas.

Pour atteindre l'équilibre on peut partir d'un mélange soit de sodium et de chlorure de potassium, soit de potassium et de chlorure de sodium. Le sodium étant moins oxydable que le potassium, nous sommes généralement parti du premier mélange. Si l'on veut arriver à des équilibres riches en potassium et chlorure de potassium, il est avantageux de s'adresser soit au deuxième mélange, soit à un mélange ternaire.

Les corps sont pesés au cinquantième de gramme près, on introduit d'abord le métal alcalin, puis le chlorure dans le tube de fer propre et bien sec. L'équilibre est ensuite réalisé par un chauffage à 900° C. dans des conditions identiques à celles déjà décrites dans le chapitre précédent.

PARTIE ANALYTIQUE

Comme dans le cas de la réaction entre métaux alcalins et hydroxydes, on est en présence de deux phases :

1° Phase métallique légère : alliage liquide de potassium et de sodium ;

2° Phase saline lourde : mélange de chlorures de potassium et de sodium.

Analyse de la phase métallique. — Elle est effectuée par détermination de l'alcalinité totale et du potassium, comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre.

Analyse de la phase saline. — En général, la séparation des deux phases se fait d'une façon satisfaisante. La surface de séparation forme un ménisque très net, sans trace de métal. Pourtant le lingot salin contient encore une certaine quantité de métaux alcalins :

1° Sous forme de gouttelettes d'alliage, réparties dans les creux et cavités des sels. Cet alliage a la composition de la phase métallique.

2° Sous forme de brouillard métallique, réparti uniformément dans toute la masse.

On sait que les chlorures alcalins fondus dissolvent des quantités notables de potassium et de sodium. A la solidification, ces métaux se séparent et restent dispersés dans toute la masse saline. Les chlorures de potassium et de sodium étant insolubles dans l'alcool absolu, on peut éliminer la majeure partie des métaux par des lavages répétés. La solution des chlorures reste néanmoins faiblement alcaline. Comme on ne connaît pas le rapport du sodium au potassium produisant cette alcalinité, une légère erreur subsiste dans les résultats de l'analyse de cette phase.

Voici comment nous avons opéré :

Un poids de 1 g. environ de la masse saline est pulvérisé, puis traité avec de l'alcool absolu. Le dégagement d'hydrogène étant terminé, on lave soigneusement à l'alcool et on dissout dans l'eau.

On détermine :

1° L'alcalinité totale par titrage avec de l'acide chlorhydrique.

En admettant que cette alcalinité résiduelle soit due à un mélange de potassium et de sodium de même composition que la phase métallique, on peut calculer la quantité de potassium qui y correspond.

2° Le potassium total par la méthode au perchlorate.

Le résultat est calculé en chlorure de potassium. Il faut en déduire la quantité correspondant au potassium métallique dissous.

3° Le chlore total, ce qui permet de calculer la masse de chlorure de sodium présente dans le mélange.

Ayant repris récemment quelques essais de ce système déjà étudié en 1927 (12), nous avons dosé le sodium directement par la méthode à l'uranylacétate de Kahane (13). Les résultats ainsi trouvés modifient légèrement les chiffres publiés antérieurement.

Remarque. — Comme dans le cas de l'équilibre aux hydroxydes, on peut calculer la composition de la phase saline à partir de celle de la phase métallique et du rapport $\frac{\text{ClK}}{\text{Na}} = m$ ou $\frac{\text{ClNa}}{\text{K}} = m'$ du mélange initial. En appelant x et $1 - x$ les concentrations du potassium et du sodium dans la phase métallique, y et $1 - y$ celles des chlorures de potassium et de sodium dans la phase saline, les mêmes expressions : $y = 1 - \frac{x}{m}$ et $y = \frac{1 - x}{m'}$ sont valables.

Ici encore le rapport m ou m' est fortement entaché d'erreurs provenant d'abord de l'incertitude sur la quantité de métal alcalin réellement réagissante (oxydation pendant la fermeture du tube) et surtout de la forte solubilité des métaux dans les chlorures fondus, phénomène dont on ne tient pas compte dans l'expression mathématique de y .

Nous avons toujours effectué une analyse de la phase saline, les valeurs consignées dans le tableau n° 2 en traduisant les résultats.

RÈGLE DES PHASES

Les chlorures de potassium et de sodium étant miscibles en toute proportion, le système $\text{Na} + \text{ClK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{ClNa}$ est constitué par trois phases, dont deux liquides : sels fondus et alliage ; et une phase vapeur. Comme il est formé par trois constituants indépendants il est bivariant. A température donnée la composition de la phase saline est uniquement fonction de celle de la phase métallique. Une isotherme de la réaction peut donc être représentée par une courbe continue, donnant la concentration du chlorure de potassium dans la phase saline en fonction de la concentration du potassium dans la phase métallique.

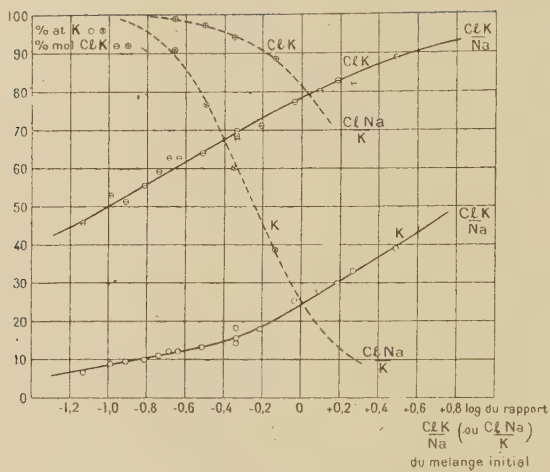


Fig. 4.

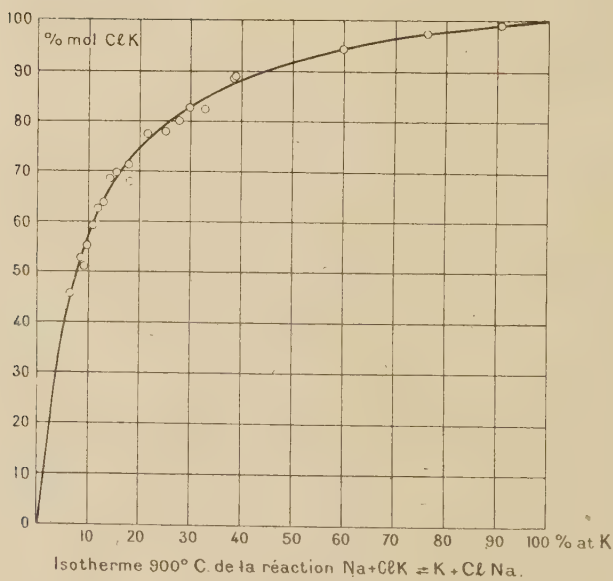


Fig. 5.

RÉSULTATS OBTENUS

Une étude complète de la réaction a été effectuée à 900°C . Les chiffres expérimentaux sont consignés dans le tableau n^o 2. Dans ce tableau l'état initial est caractérisé par le rapport moléculaire $\frac{\text{ClK}}{\text{Na}} = m$ ou $\frac{\text{ClNa}}{\text{K}} = m'$. A chaque valeur de ce rapport correspond un état d'équilibre déterminé qui figure sous la rubrique : état final. Les relations existant entre l'état initial et l'état final sont mises en évidence par les courbes de la figure 4 qui donnent en fonction du logarithme du rapport initial la composition de chaque phase lorsque l'équilibre est atteint. Pour les raisons de symétrie déjà signalées au premier chapitre, ces courbes doivent se couper deux à deux dans un même point lorsque $\log m = \log m' = 0$. On constate que c'est pratiquement le cas sur la figure. Les nombres expérimentaux relatifs à l'état final nous ont permis de tracer l'isotherme 900°C . de la réaction (fig. 5).

Dans les deux dernières colonnes du tableau n^o 2, nous avons encore fait figurer les valeurs des constantes c et K relatives à deux expressions de la loi d'action de masse, appliquée à la réaction d'équilibre $\text{Na} + \text{ClK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{ClNa}$.

VARIATION DE L'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

La réaction $\text{Na} + \text{ClK} = \text{K} + \text{ClNa} - 6,7 \text{ K cal.}$ est endothermique à température ordinaire. Les constantes thermiques des corps réagissants étant assez bien connues, on peut calculer la chaleur de réaction à 900°C . On trouve qu'elle est de l'ordre de -8 Kcal , c'est-à-dire que l'on a : $\text{Na} + \text{ClK} = \text{K} + \text{ClNa} - 8 \text{ K cal. à } 900^{\circ}\text{C}$.

Une diminution de la température doit donc favoriser la formation de sodium et de chlorure de potassium avec disparition d'une quantité équivalente de potassium et de chlo-

rure de sodium. Il en résulte que pour un essai effectué à une température inférieure à 900°C. , la concentration du potassium dans la phase métallique diminue, tandis que celle du chlorure de potassium dans la phase saline augmente. Nous avons essayé de constater expérimentalement cette variation. Pour cela nous avons réalisé l'équilibre à 800°C. , en partant de trois mélanges dont les rapports $\frac{\text{ClK}}{\text{Na}}$ étaient respectivement 0,617; 1,542; 3,084; ces équilibres ayant déjà été étudiés à 900°C. Nous avons réuni dans le tableau n° 3 les résultats ainsi obtenus.

TABLEAU III

Rapport initial $\frac{\text{ClK}}{\text{Na}}$	Composition d'équilibre					
	à 900°C.			à 800°C.		
	o/o at. K	o/o mol. ClK	c	o/o at. K	o/o mol. ClK	c
0,617	17,9	71,2	11,3	15,6	72,9	14,7
1,542	29,9	82,6	11,1	27,9	83,2	12,8
3,084	38,9	88,9	12,6	36,5	89,2	14,4

On constate une légère variation dans le sens prévu. Il est vrai que cette variation est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales, mais on peut remarquer que la moyenne des valeurs de c qui pour les essais à 900°C. est égale à 11,5 se fixe ici à 14. Elle augmente donc comme on pouvait le prévoir. Nous reviendrons d'ailleurs sur cette question dans le chapitre n° 7.

CHAPITRE III

ÉQUILIBRE A L'ÉTAT FONDU ENTRE LE POTASSIUM, LE SODIUM ET LEURS BROMURES

Aucune indication bibliographique relative à cette réaction n'a pu être trouvée.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les bromures de potassium et de sodium sont miscibles en toute proportion à l'état fondu. Le point de fusion le plus élevé de tous les mélanges est celui du bromure de sodium à 766° C. En dépassant cette température on est certain d'être toujours en présence d'un liquide homogène. Pratiquement nous avons travaillé à 800° C. L'équilibre peut être atteint en partant d'un mélange soit de sodium et de bromure de potassium, soit de potassium et de bromure de sodium. Nous nous sommes servi des deux. Pourtant les résultats obtenus montrent qu'il est plus facile de réaliser toutes les concentrations possibles, en partant du deuxième mélange.

Les bromures purs utilisés sont déshydratés par fusion dans un creuset de platine.

MODE OPÉRATOIRE

Il est identique à celui déjà décrit lors de l'étude de la réaction $\text{Na} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaOH}$. Comme précédemment on est en présence d'un système bivariant, constitué par deux phases :

1^o Phase métallique légère : alliage de potassium et de sodium ;

2^o Phase saline lourde : mélange de bromure de potassium et de bromure de sodium.

PARTIE ANALYTIQUE

1^o *Analyse de la phase métallique.* -- Comme pour les équilibres déjà étudiés elle est effectuée par détermination de l'alcalinité totale et du potassium,

2^o *Analyse de la phase saline.* — Pratiquement les deux phases, métaux et sels, se séparent d'une façon satisfaisante. Pourtant le lingot salin contient toujours une quantité notable de métaux alcalins qui y restent :

Soit à l'état de gouttelettes d'alliage liquide, rassemblées dans les cavités du lingot ;

Soit à l'état de brouillard métallique, dispersé dans toute la masse et provenant de la solubilité du potassium et du sodium dans les bromures fondus. Les métaux dissous précipitent à l'état de grande division, lorsque la solution est congelée par un refroidissement brusque. Les bromures de potassium et de sodium étant solubles dans l'alcool, on ne peut plus éliminer ces métaux par des lavages, comme nous l'avons pratiqué dans le cas des chlorures. Ne connaissant pas le rapport suivant lequel le potassium et le sodium se dissolvent dans un mélange de bromures, la composition de la phase saline ne pourra être déterminée avec précision. Nous avons admis que cette solubilité est proportionnelle à la concentration de ces métaux dans la phase métallique. Dans ces conditions, l'analyse de la phase saline est effectuée de la façon suivante :

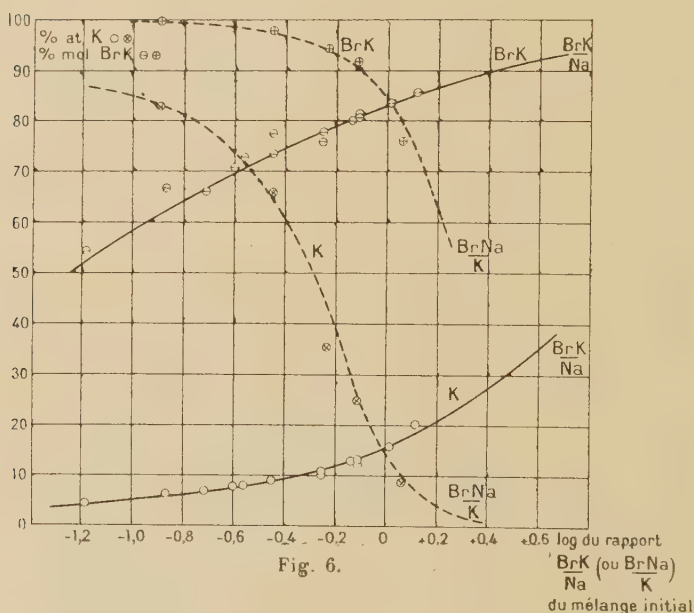
Un échantillon des sels ne présentant pas de cavités remplies d'alliage, est dissous dans l'eau. On détermine :

1^o L'alcalinité totale, par titrage avec de l'acide chlorhydrique. En admettant que cette alcalinité soit due à un

mélange de potassium et de sodium de même composition que la phase métallique, on calcule la quantité de bromure de potassium qui correspond à l'acide employé.

2° Le potassium total par la méthode au perchlorate. Du résultat exprimé en bromure on retranche la quantité correspondant au potassium métallique dissous.

3° Le brome total, ce qui permet de calculer le bromure de sodium.



Remarque. — Comme pour l'équilibre aux chlorures on aurait pu calculer la composition de la phase saline à partir du rapport initial $\frac{\text{BrK}}{\text{Na}} = m$ ou $\frac{\text{BrNa}}{\text{K}} = m'$. Or les objections que nous avons formulées dans le chapitre précédent sont encore valables de sorte que nous avons préféré d'analyser la phase saline.

RÉSULTATS OBTENUS

Une étude complète de la réaction a été effectuée à 800° C. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau n° 4. L'état initial est caractérisé par le rapport $\frac{\text{BrK}}{\text{Na}} = m$ ou $\frac{\text{BrNa}}{\text{K}} = m'$. A chaque valeur de ce rapport correspond un

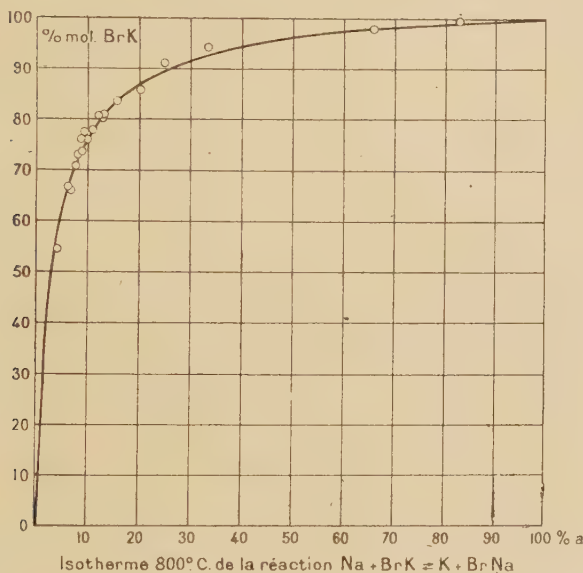
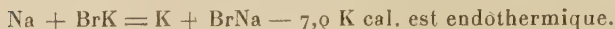


Fig. 7.

état d'équilibre déterminé. Ce fait est illustré par la figure 6 où nous avons tracé des courbes donnant en fonction de $\log m$ ou $\log m'$ la composition de chaque phase à l'équilibre. Ces courbes montrent d'ailleurs que l'étude de ce système se fait avantageusement en partant d'un mélange de potassium et de bromure de sodium. A partir des données relatives à l'état final nous avons tracé l'isotherme 800° C. de la réaction (fig. 7).

VARIATION DE L'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

A température ordinaire la réaction



Faute de données numériques suffisantes nous n'avons pu calculer l'effet thermique à 800° C. Si l'on admet que la chaleur de réaction conserve le même signe, on peut prévoir qu'une élévation de température favorise la formation de potassium et de bromure de sodium. Des expériences effectuées à 900° C. ont montré qu'il n'en est rien. Les points obtenus se placent aux erreurs expérimentales près, sur l'isotherme 800° C. On doit en conclure que l'effet thermique de la réaction $\text{Na} + \text{BrK} = \text{K} + \text{BrNa}$ reste très petit aux environs de 800° C.

Remarque. — Comme pour les équilibres déjà étudiés, le tableau n° 4 comprend deux colonnes, donnant les valeurs des constantes c et K ; expressions de deux formes de la loi d'action de masse appliquée au système



CHAPITRE IV

ÉQUILIBRE A L'ÉTAT FONDU ENTRE LE POTASSIUM, LE SODIUM ET LEURS IODURES

H. F. Sill (14) a déterminé la composition de l'équilibre obtenu en faisant réagir des masses équimoléculaires de sodium et d'iodure de potassium, ou de potassium et d'iodure de sodium. Ces corps sont placés dans un tube d'acier scellé, chauffé à 725° C. dans un four rotatif. Après refroidissement brusque, l'alliage formé est analysé : L'auteur a constaté que le rapport du sodium au potassium dans la phase métallique est de 10. Ce rapport diminue d'ailleurs si l'on dissout l'alliage dans le plomb.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET MODE OPÉRATOIRE

.Les iodures de potassium et de sodium sont miscibles en toute proportion à l'état fondu. Tous les mélanges sont liquides à des températures supérieures à 682° C., point de fusion de l'iodure de sodium. Comme dans le cas des bromures nous avons travaillé à 800° C.

L'équilibre peut être atteint en partant d'un mélange soit de sodium et d'iodure de potassium, soit de potassium et d'iodure de sodium. Il est nettement avantageux de partir du second mélange qui permet de réaliser facilement toutes les concentrations possibles.

Les iodures purs utilisés sont soigneusement déshydratés par fusion. Il est très important de partir de sels rigoureuse-

ment secs, sous peine d'obtenir des résultats non comparables entre eux.

La technique expérimentale est identique à celle indiquée dans les chapitres précédents. L'équilibre étant atteint, on est encore en présence d'un système bivariant, formé de deux phases :

1^o Phase métallique légère : alliage de potassium et de sodium ;

2^o Phase saline lourde : mélange d'iodures de potassium et de sodium.

PARTIE ANALYTIQUE

1^o *Analyse de la phase métallique.* — On détermine l'alcalinité totale par titrage avec de l'acide chlorhydrique et le potassium à l'état de perchlorate. Le sodium est trouvé par différence.

2^o *Analyse de la phase saline.* — La séparation des deux phases se fait généralement d'une façon assez complète. Néanmoins le lingot salin contient toujours des métaux alcalins dispersés dans toute la masse, tel que nous l'avons expliqué dans les chapitres précédents. Les iodures alcalins étant solubles dans l'alcool, on ne peut éliminer ces métaux par des lavages. De ce fait, l'analyse de la phase saline est effectuée par une méthode semblable à celle pratiquée pour les bromures :

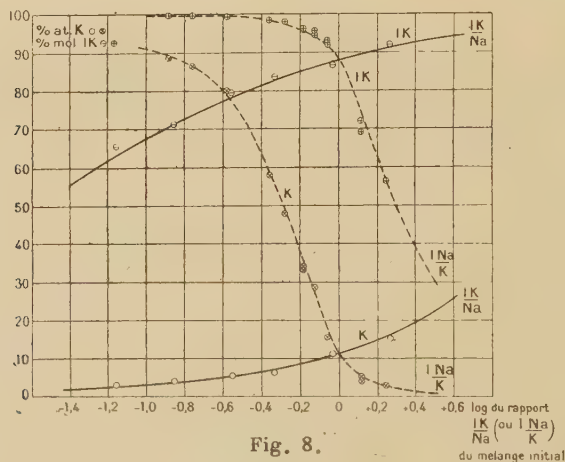
Une petite quantité des sels est dissoute dans l'eau. On détermine :

1) l'alcalinité totale par titrage avec de l'acide chlorhydrique. En supposant qu'elle soit due à un mélange de potassium et de sodium de même composition que la phase métallique, on calcule la masse de potassium dissous dans les sels ;

2) l'iodure de potassium total, par dosage du potassium à l'état de perchlorate. On retranche la quantité d'iodure de potassium correspondant au métal dissous ;

3) l'iode total, ce qui permet de trouver l'iodure de sodium.

Remarque. — En calculant la composition de la phase saline à partir de celle de la phase métallique et du mélange initial, on constate que les valeurs ainsi obtenues sont en accord satisfaisant avec les chiffres expérimentaux. On peut en conclure que dans ce système, le rapport du potassium au sodium dissous dans les sels est pratiquement égal à celui, suivant lequel ces deux métaux sont mélangés dans la phase métallique.



RÉSULTATS OBTENUS

L'étude de l'isotherme 800° C. nous a donné les résultats consignés dans le tableau n° 5. A partir des valeurs expérimentales nous avons tracé l'isotherme 800° C. La courbe obtenue (fig. 9) est une hyperbole équilatère, ce qui résulte d'ailleurs de la constance satisfaisante de l'expression :

$$c = \frac{(1-x) \cdot y}{x \cdot (1-y)} ; x \text{ et } 1-x \text{ étant les concentrations du potassium et du sodium dans la phase métallique, } y \text{ et } 1-y$$

celles des iodures de potassium et de sodium dans la phase saline. Comme précédemment nous avons tracé les courbes donnant en fonction du rapport initial $\frac{IK}{Na} = m$ ou $\frac{INa}{K} = m'$ les compositions des deux phases (fig. 8). Ces courbes montrent qu'il est avantageux de partir d'un mélange de potassium et d'iodure de sodium.

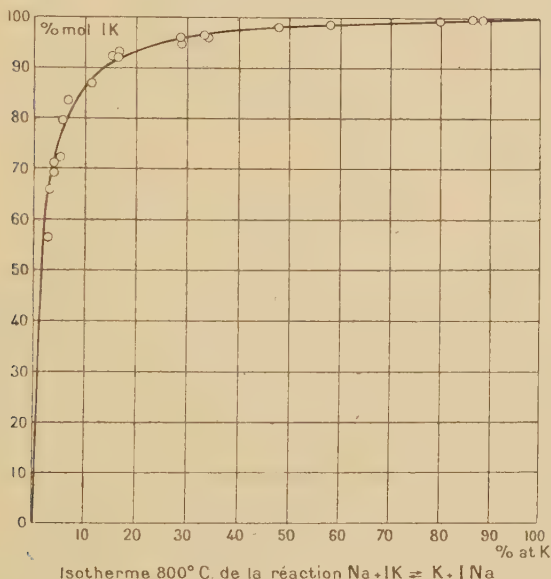


Fig. 9.

VARIATION DE L'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

La réaction $Na + IK = K + INa - 8,7 \text{ K cal.}$ est accompagnée d'une petite absorption de chaleur à température ordinaire. Des essais effectués à 700° et 900° C. ont mis en évidence qu'à ces températures l'effet thermique doit être voisin de zéro, comme c'est le cas pour les équilibres déjà étudiés.

TABLEAU V

Isotherme 800° C. de la réaction d'équilibre

Etat initial		Etat final				c
rapport molécul. $\frac{\text{IK}}{\text{Na}} = m$	log m	phase métallique		phase saline		
		o/o atom. potas- sium	o/o atom. sodium	o/o mol. IK	o/o mol. INa	
0,069	— 1,159	3,18	96,82	65,9	34,1	58,7
0,139	— 0,859	4,03	95,97	71,1	28,9	58,5
0,277	— 0,558	5,66	94,34	79,5	20,5	64,6
0,462	— 0,335	6,49	93,51	83,8	16,2	74,3
0,924	— 0,034	11,4	88,6	86,7	13,3	50,6
1,848	+ 0,267	15,3	84,7	92,31	7,69	66,5
rapport molécul. $\frac{\text{INa}}{\text{K}} = m'$	log m'					
1,740	+ 0,243	2,95	97,05	56,4	43,6	42,6
1,305	+ 0,116	4,02	95,98	69,1	30,9	53,4
1,305	+ 0,116	5,37	94,63	72,1	27,9	45,6
0,870	— 0,061	16,6	83,4	92,11	7,89	58,9
0,870	— 0,061	16,8	83,2	93,34	6,66	69,6
0,745	— 0,128	28,8	71,2	95,83	4,17	56,8
0,745	— 0,128	29,0	71,0	94,55	5,45	42,5
0,653	— 0,185	33,4	66,6	96,43	3,57	53,9
0,653	— 0,185	34,2	65,8	96,03	3,97	46,6
0,522	— 0,282	48,0	52,0	98,16	1,84	57,8
0,435	— 0,362	58,1	41,9	98,64	1,36	52,3
0,261	— 0,583	80,1	19,9	99,61	0,39	63,8
0,174	— 0,760	86,6	13,4	99,77	0,23	67,4
0,131	— 0,884	88,6	11,4	99,69	0,31	41,5
Moyenne de c						56,3

CHAPITRE V

ÉQUILIBRE A L'ÉTAT FONDU ENTRE LE POTASSIUM, LE SODIUM ET LEURS FLUORURES

Aucun travail antérieur concernant cette réaction n'a pu être trouvé dans la littérature scientifique.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'étude de ce système se heurtait à des difficultés de réalisation sérieuses. A l'état fondu le fluorure de potassium se mélange en toute proportion au fluorure de sodium. Le point de fusion le plus élevé de tous les mélanges est celui du fluorure de sodium à 992° C. Nous étions donc obligé de travailler à 1000° C. Or les premiers essais effectués dans des tubes d'acier ont montré, qu'à cette température, le fer résiste mal à l'action du mélange réagissant. Après quelques instants de chauffe, le tube se perce et les métaux alcalins s'échappent en brûlant. Dans la suite nous avons eu recours à des tubes en nickel à paroi épaisse qui ont donné de bons résultats. Comme la soudure autogène de ce métal est difficile, on n'a pas toujours réussi à fermer hermétiquement les tubes. Pour réaliser une vingtaine de tubes étanches nous en avons dû préparer un nombre plus que double. Un même tube peut d'ailleurs servir plusieurs fois.

Les fluorures purs employés sont soigneusement déshydratés.

L'équilibre peut être atteint en partant soit d'un mélange de sodium et de fluorure de potassium, soit d'un mélange

de potassium et de fluorure de sodium. Le point de fusion du fluorure de potassium étant à 860° C., il y a avantage à partir du premier mélange. Pour quelques essais à concentration extrême nous sommes parti d'un mélange de trois corps judicieusement choisis.

MODE OPÉRATOIRE

Des expériences préliminaires ont montré qu'à 1000° C., l'équilibre se fixe déjà après deux à trois minutes de chauffe. Pratiquement les tubes étaient agités pendant 10 minutes en position horizontale, puis abandonnés à un repos de durée égale en position verticale.

Après refroidissement brusque on constate qu'on est encore en présence de deux phases :

- 1) Phase métallique, constituée par un alliage de potassium et de sodium ;
- 2) Phase saline, formée par un mélange de fluorures alcalins.

PARTIE ANALYTIQUE

1° *Analyse de la phase métallique.* — Elle est effectuée comme pour les équilibres déjà étudiés.

2° *Analyse de la phase saline.* — En général les deux phases sont bien séparées. Pour les raisons que nous avons exposées plus haut, on trouve toujours une forte quantité de métaux alcalins dans le lingot salin.

Voici comment nous avons opéré :

Une certaine quantité des sels est dissoute dans l'eau. On détermine :

- 1) L'alcalinité totale. Avec les mêmes suppositions que précédemment on calcule la quantité de fluorure de potassium qui correspond au métal dissous.
- 2) Le fluorure de potassium par la méthode au perchlo-

rate. Comme de l'acide fluorhydrique est libéré au cours de cette opération, il faut travailler dans une capsule de platine.

3) Le fluor total à l'état de fluorure de calcium, ce qui permet d'évaluer la quantité de fluorure de sodium présente dans le mélange.

Remarque. — En calculant la composition de la phase saline à partir de celle de la phase métallique et du mélange initial, on constate que les chiffres obtenus sont très rapprochés des valeurs expérimentales. On peut en conclure que le potassium et le sodium se dissolvent dans un mélange de fluorures à peu près dans le rapport suivant lequel ces métaux se sont alliés dans la phase métallique.

RÉSULTATS OBTENUS

Les résultats se rapportant à l'isotherme 1000°C . sont consignés dans le tableau n^o 6. L'état initial est caractérisé par le rapport $\frac{\text{FNa}}{\text{K}} = m'$ ou $\frac{\text{FK}}{\text{Na}} = m$; sauf pour quatre essais réalisés à partir d'un mélange ternaire. Dans ce cas le tableau indique le rapport triple Na : FK : FNa ou Na : K : FK. La relation existant entre l'état initial et l'état final est représentée par la figure n^o 10. On y a tracé des courbes donnant en fonction de $\log m$ ou $\log m'$ la composition de chaque phase lorsque l'équilibre est atteint. A l'aide des chiffres relatifs à l'état final nous avons tracé l'isotherme 1000°C . de la réaction (fig. 11). Comme précédemment la courbe obtenue est une hyperbole équilatère.

VARIATION DE L'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Il résulte de mesures récentes, publiées par von Wartenberg (15) que la réaction $\text{Na} + \text{FK} = \text{K} + \text{FNa} + 2,1 \text{ Kcal.}$ est exothermique à température ordinaire. S'il en est de même à 1000°C ., un abaissement de température devrait

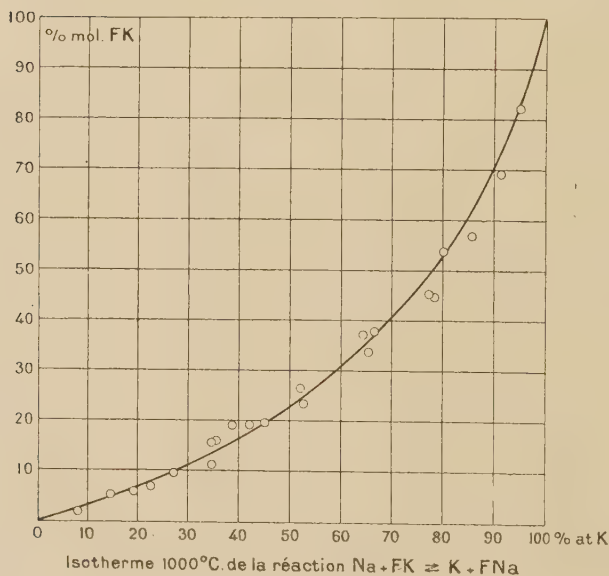
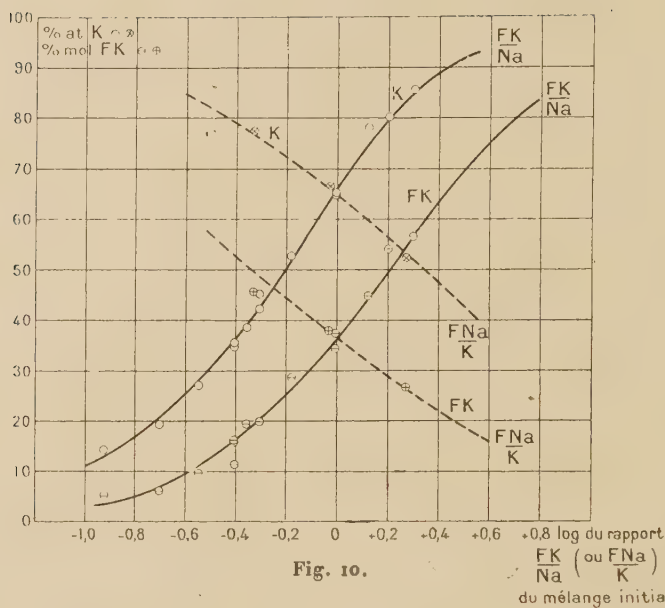


Fig. 11.

favoriser la formation de potassium et de fluorure de sodium. Le système fondu fluorure de potassium-fluorure de sodium présentant un eutectique à 700° C., nous avons effectué quelques essais à 900° C. Aucun déplacement sensible de l'équilibre n'a pu être observé. A ces températures, la chaleur de réaction reste donc très petite, comme c'est le cas pour les équilibres déjà étudiés.

TABLEAU VI

Isotherme 1.000° C. de la réaction d'équilibre



Etat initial		Etat final				c
rapport molécul. FK $\frac{\text{FK}}{\text{Na}} = m$	log m	phase métallique		phase saline		
		o/o atom. potas- sium	o/o atom. sodium	o/o mol. FK	o/o mol. FNa	
0,119	— 0,925	14,6	85,4	5,26	94,74	0,326
0,198	— 0,703	19,1	80,9	5,99	94,01	0,270
0,283	— 0,448	27,0	73,0	9,83	90,17	0,295
0,396	— 0,402	34,4	65,6	15,7	84,3	0,356
0,396	— 0,402	34,6	65,4	11,1	88,9	0,236
0,396	— 0,402	35,5	64,5	16,0	84,0	0,348
0,440	— 0,357	38,5	61,5	19,2	80,8	0,380
0,495	— 0,305	42,0	58,0	19,2	80,8	0,328
0,495	— 0,305	45,1	54,9	19,7	80,3	0,298
0,660	— 0,180	52,6	47,4	28,6	71,4	0,361
0,990	— 0,004	64,2	35,8	37,6	62,4	0,335
0,990	— 0,004	65,2	34,8	33,9	66,1	0,261
1,32	+ 0,121	78,3	21,7	44,7	55,3	0,224
1,585	+ 0,200	80,0	20,0	53,9	46,1	0,294
1,98	+ 0,297	85,6	14,4	56,6	43,4	0,219
rapport molécul. FNa $\frac{\text{FNa}}{\text{K}} = m'$	log m'					
1,86	+ 0,270	52,0	48,0	26,5	73,5	0,333
0,931	— 0,031	66,5	33,5	37,8	62,2	0,306
0,466	— 0,332	77,3	22,7	45,5	54,5	0,246
Mélanges ternaires						
Na	FK	FNa				
0,218	0,017	0,119	7,09	92,89	1,90	98,10
0,131	0,038	0,119	22,6	77,4	6,92	93,08
Na	K	FK				
0,044	0,026	0,121	91,31	8,69	69,0	31,0
0,044	0,026	0,172	94,87	5,13	82,5	17,5
Moyenne de c						0,29

CHAPITRE VI

DENSITÉS DU POTASSIUM ET DU SODIUM LIQUIDE

Nous montrerons au chapitre VII que les équilibres entre sels et métaux alcalins sont régis par une loi d'action de masse, analogue à celle valable pour les réactions entre gaz parfaits. Or en 1924, R. Lorenz et Van Laar (3 et 16) ont proposé une nouvelle loi d'action de masse, s'appliquant à des systèmes condensés, pareils à ceux que nous venons d'étudier. L'application de cette loi nécessite la connaissance du volume atomique ou moléculaire des constituants à la température d'équilibre. Les densités des halogénures et hydroxydes alcalins fondus sont connues avec une précision suffisante. Il n'en est pas de même pour le potassium et le sodium.

Ramsay (17) en 1880 a mesuré le volume atomique du sodium à son point d'ébullition. Voici comment il a opéré :

Un petit tube en fer est rempli de sodium. Il est placé dans la vapeur de sodium d'un récipient chauffé au rouge. On maintient en ébullition pendant quelques minutes, puis on projette le tube dans de l'huile de paraffine. De son volume et de la masse de sodium y contenue on déduit la densité de ce métal à son point d'ébullition. Ramsay trouve ainsi : densité du sodium à l'ébullition = 0,7414.

Hackspill (18) a déterminé les masses spécifiques du sodium et du potassium au point de fusion. Il trouve :

pour le potassium fondu : $d_4^{62,5} = 0,826$;

pour le sodium fondu : $d_4^{96,5} = 0,9385$.

Voulant connaître le volume atomique de ces métaux aux environs de 800°C. , nous avons mesuré leurs densités à des températures se rapprochant autant que possible de leurs points d'ébullition. Pour cela, nous avons employé avec succès la méthode hydrostatique.

PRODUITS

Les métaux du commerce étaient purifiés par une distillation fractionnée dans le vide. Un premier fractionnement est effectué dans un appareil en verre identique à

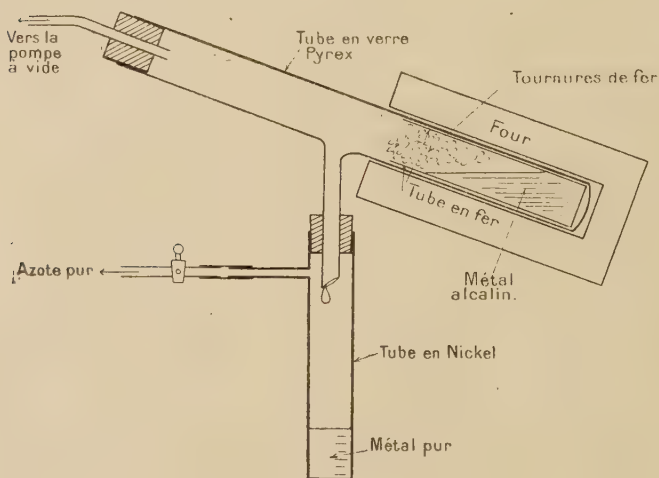


Fig. 12.

celui représenté par la figure 31. Après avoir éliminé une petite fraction de tête, on recueille la fraction moyenne, constituée par le métal pur. Ce métal est transvasé à l'abri de l'air (voir fig. 32) dans un tube de fer, qui est remplacé dans un deuxième appareil de distillation (fig. 12). Le tube de dégagement de celui-ci est relié à un tube en nickel, d'une longueur de 27 cm. et d'un diamètre intérieur de

2,5 cm. Par une tubulure latérale, il peut être mis en communication avec un appareil à azote pur.

L'azote provenant d'une bombe, contient comme impuretés

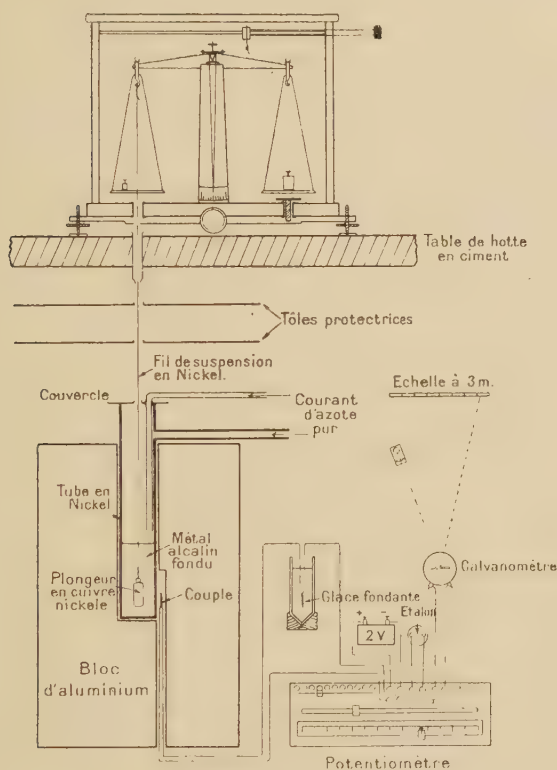


Fig. 13.

nuisibles 1 à 2 o/o d'oxygène et des traces d'hydrogène. Pour le purifier nous l'avons soumis au traitement suivant :

A la sortie de la bombe, le gaz traverse un barboteur à acide sulfurique concentré permettant d'apprécier la vitesse du courant gazeux. Ensuite il est dirigé sur des tortillons de cuivre au rouge, contenus dans une colonne d'une hauteur

de 50 cm. L'eau est condensée dans des absorbeurs refroidis à -80°C . par un mélange de neige carbonique et d'acétone. Enfin le séchage est rendu complet par passage sur du pentoxyde de phosphore.

APPAREIL (fig. 13)

1^o *Four électrique*. — Le tube en nickel déjà décrit, contenant le métal à étudier est placé dans le trou central d'un

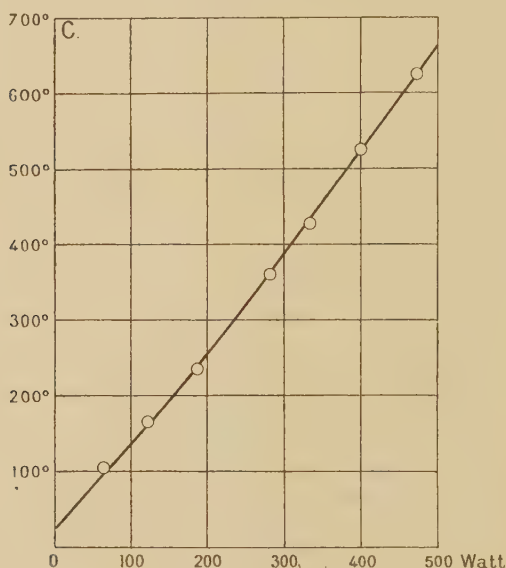


Fig. 14.

bloc cylindrique en aluminium, d'une hauteur de 40 cm. et d'un diamètre de 20 cm. Un enroulement très régulier, constitué par 40 spires de fil de nichrome de 1,5 mm. de diamètre est bobiné sur le bloc isolé par un mince carton d'amiante. Le four est calorifugé par 10 couches de carton d'amiante épais. Un inverseur est placé dans le circuit électrique, permettant de chauffer le four soit avec le courant

alternatif du secteur, soit avec le courant continu, fourni par une batterie d'accumulateurs.

Nous avons ensuite déterminé la courbe donnant, en fonction de la puissance absorbée en courant continu, la température limite atteinte (fig. 14). Cette courbe représente donc le rayonnement total du four en fonction de la température. Elle est très utile puisqu'elle évite des tâtonnements lorsqu'on veut fixer la température du four à une valeur constante. De plus cette courbe permet de connaître le temps pendant lequel la température est constante à 1° C. près, le courant étant coupé. Ainsi à 600° C., la puissance rayonnée est de 460 watts; le bloc d'aluminium pesant plus de 30 kgr. il en résulte qu'un abaissement de température de 1° C. demande 60 secondes environ. A 400° C. ce temps est de 90 secondes.

2° *Mesures des températures.* — La température est mesurée par un couple en nichrome BTE-CTE des aciéries d'Imphy. Il est étalonné par les points d'ébullition de l'eau, de la naphthaline et du soufre et par les points de fusion de l'étain et de l'antimoine. De plus nous l'avons comparé à un thermomètre à résistance de platine étalonné. Les forces électromotrices produites par le couple sont équilibrées par un potentiomètre de précision, dont un déplacement du curseur de 1 mm correspond à une différence de potentiel de $1/100^{\circ}$ de millivolt. Un galvanomètre sensible permet de réaliser l'équilibre potentiométrique. Un déplacement du spot de 3 cm. sur une échelle placée à 3 m. indique une variation de la température de $1/100^{\circ}$ C.

L'espace à l'intérieur du tube de nickel étant restreint, nous étions obligé de placer la pince thermoélectrique à l'extérieur du tube. Nous avons vérifié que la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur du tube est inférieure à $1/10^{\circ}$ C., quand le four est maintenu à température constante. La température est ainsi connue à $0^{\circ}5$ C. près.

3° *Plongeur.* — Le poids du liquide déplacé est mesuré

par la poussée exercée sur un plongeur. Dans une première expérience ce corps était en fer pur. Or le fer est aimanté par le champ magnétique produit par le courant de chauffe. Le plongeur se colle à la paroi du tube en nickel, même si le courant est coupé. De ce fait, la mesure de la poussée est rendue impossible. Nous nous sommes adressé alors à des plongeurs en cuivre nickelé, affectant la forme d'un cylindre arrondi aux deux extrémités (fig. 15). La petite quantité de



Fig. 15.

nickel (environ 100 mg.), recouvrant le cuivre ne subit aucune action sensible dans le faible champ (de l'ordre de 10 gauss) du courant de chauffe. Ces plongeurs nous ont donné toute satisfaction. Le nickelage résiste remarquablement bien à l'action des métaux alcalins fondus. Ainsi la perte de poids d'un tel corps pesant 25 g. n'est que de l'ordre de 10 mg. après un séjour de 9 heures dans le bain fondu. Le corps plongeur est suspendu au plateau d'une balance moyennant un fil de nickel de 0,2 mm. de diamètre.

4° *Balance* (fig. 13). — La poussée est mesurée par une balance sensible au dixième de milligramme. Pour la soustraire au courant d'air chaud venant du four, elle est placée dans une hotte fermée par une cage en verre. La table de hotte, en ciment d'une épaisseur de 10 cm. est percée d'un trou garni d'un tube de verre, livrant passage au fil de suspension. Pour arrêter au mieux l'air chaud pouvant monter le long du fil, celui-ci passe à travers deux tôles en fer, percées d'un trou de 3 mm. de diamètre. Un des plateaux de la balance est percé au centre d'un trou très fin, permettant le passage du fil.

CONDUITE D'UNE MESURE (fig. 13).

Après avoir distillé 40 à 50 g. de métal alcalin dans le tube de nickel (fig. 12), on fait arriver un courant d'azote

pur et sec à travers la tubulure latérale. L'appareil étant rempli de ce gaz, on détache le tube et on le transporte dans le bloc d'aluminium, tout en maintenant la communication avec l'appareil à azote. On introduit le plongeur qu'on suspend à quelques centimètres au-dessus du niveau du métal. Le tube est alors recouvert d'une petite plaque en tôle, percée d'un trou central et laissant passer un petit tube en fer, s'arrêtant à 1 cm. de la surface métallique. Par ce tube ainsi que par la tubulure latérale, un lent courant d'azote pur et sec est dirigé sur le métal pendant toute la durée des opérations.

Lorsque le métal est fondu on fait descendre le plongeur en remuant, afin de détacher les bulles d'azote qui auraient pu rester à sa surface. On le suspend alors à 2 cm. du fond du tube. Tant que la température est en montée, on chauffe au courant alternatif. Lorsqu'on veut effectuer une mesure, on stabilise la température à une valeur voulue. Pour cela, à quelques degrés en dessous de cette valeur, on branche le four sur la batterie d'accumulateurs. On lui applique une puissance exactement égale au rayonnement total à cette température, déduit de la courbe de la figure n° 14. Après une quinzaine de minutes la variation de la température est inférieure à $1/20^{\circ}$ C. pendant toute la durée de la mesure.

RÉSULTATS OBTENUS

La viscosité des métaux alcalins fondus est assez grande au voisinage du point de fusion. Elle rend impraticable la méthode hydrostatique pour la mesure de la densité à des températures inférieures à 300° C. pour le potassium, à 400° C. pour le sodium. Entre le point de fusion et ces températures, la balance reste insensible à des surcharges de l'ordre de 50 mg. La poussée étant de 2 g. environ, l'erreur sur le résultat dépasse souvent 3 o/o. De nombreux essais effectués dans ces limites de température nous ont donné des

chiffres tout à fait incohérents. Les valeurs obtenues sont toujours supérieures à celles trouvées par interpolation entre les densités à la fusion et aux températures élevées. Ce fait semble indiquer que le nickel poli n'est mouillé qu'à des températures supérieures à 300° C. par le potassium, à 400° C. par le sodium. Cette explication est d'ailleurs en accord avec l'observation que les points représentatifs tombent assez brusquement sur la droite, donnant la densité en fonction

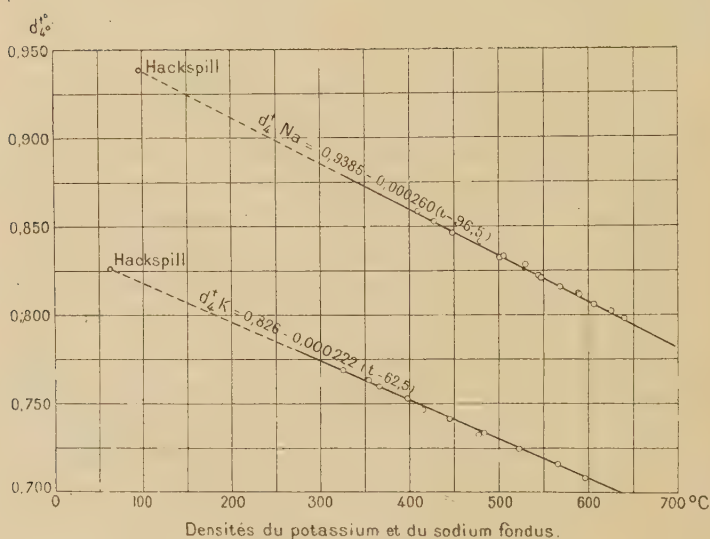


Fig. 16.

des températures dès que celles-ci sont respectivement supérieures à 300 ou à 400° C.

Les chiffres expérimentaux relatifs à deux séries de mesures pour chaque métal sont réunis dans le tableau n° 7. Le calcul de la densité absolue est très simple : Soient M la poussée exercée sur le plongeur à la température t , V_t le volume du plongeur à cette température, on a : $d_4^t = \frac{M}{V_t}$.

V_t est calculé à partir du volume V_0 à 0° C. par la formule de dilatation :

$$V_t = V_0 (1 + 4,82 \cdot 10^{-5} \cdot t + 1,29 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 + 3,92 \cdot 10^{-13} \cdot t^3) \quad (19)$$

En portant les valeurs de la densité ainsi trouvées dans un système de coordonnées températures-densités, on constate que les points figuratifs se placent sur des droites (fig. 16). Il est remarquable que les prolongements de ces droites passent exactement par les points représentatifs des densités à la fusion, déterminées par Hackspill (18). Ce fait nous incite à penser qu'une interpolation entre $62,5$ et 300° C. pour le potassium, entre $96,5$ et 400° C. pour le sodium est parfaitement légitime. Dans ces conditions, l'expression de la densité du potassium liquide devient :

$$d_4^t = 0,826 - 0,000222(t - 62,5) ;$$

celle du sodium liquide :

$$d_4^t = 0,9385 - 0,000260(t - 96,5)$$

entre la fusion et 650° C.

PRÉCISION DES MESURES

Soient m_1 la masse du plongeur pesé dans le vide, m_2 la masse du plongeur pesé dans le métal alcalin fondu à la température t° C. ; soient V_0 son volume à 0° C., α le coefficient de dilatation cubique du cuivre à t° C., on a : $d_4^t = \frac{m_1 - m_2}{V_0 \alpha}$

Etudions successivement les erreurs commises lors de la détermination de ces grandeurs.

1^o. La température.

Nous avons déjà signalé qu'elle est connue avec une erreur de $0,05^\circ$ C.

2^o La poussée. Elle est égale à $m_1 - m_2$.

a) *Erreur sur m_1 .* — Une pesée du corps effectuée avant et

après l'expérience révèle une perte de poids de 5 à 10 mg., résultant d'une attaque du nickelage par le métal alcalin. Des essais préliminaires nous ont permis de connaître sa grandeur en fonction de la température et de la durée du contact entre les deux métaux. En déterminant m_1 avant et après une série de mesures, on peut calculer une valeur approchée de la diminution de poids à un moment donné. Des pesées de contrôle ont montré que l'erreur ainsi commise est de 1 mg. Il faut y ajouter les erreurs de pesée, de sorte que m_1 est connu à 1,5 mg. près.

b) *Erreur sur m_2 .* — Dès que la viscosité du métal alcalin diminue, la précision sur la détermination de m_2 augmente. Aux environs de 500° C. l'erreur absolue est de 0,5 mg.; vers 600° C. elle n'est plus que de 0,2 mg.

Le volume du métal liquide augmente d'environ 10 o/o lorsqu'on passe de 400 à 650° C. Comme on opère sur 40 cm³ de métal placé dans un tube de 2,5 cm. de diamètre, la hauteur du liquide croît de 1 cm. Or le volume de 1 cm. du fil de suspension est de $\frac{\pi}{10^4}$ cm³. La variation de poussée est donc de 0,3 mg. En prenant le niveau moyen l'erreur absolue commise est de 0,15 soit 0,2 mg. L'erreur totale moyenne sur m_2 est donc inférieure à 0,7 mg.

c) *Erreur sur V_0 .* — La densité du plongeur a été mesurée à plusieurs reprises. Elle est connue avec une erreur relative inférieure à 1/2000°.

La faible erreur sur V_0 résultant de la variation du poids du corps étant opposée à celle produite sur m_1 est négligée.

d) *Erreur sur α .* — Le volume du corps est la somme de deux grandeurs : le volume du cuivre et celui du nickel déposé. Nous avons calculé le coefficient de dilatation du plongeur comme s'il était uniquement constitué par du cuivre. La masse de nickel présente, qui n'est pas exactement connue, est de l'ordre de 100 mg. Comme le coefficient de dilatation du cuivre est inférieur de 20 o/o à celui du nickel,

nous avons corrigé l'erreur commise en calculant les dilata-
tions sur une masse de cuivre inférieure de 20 mg. à la
masse réelle du plongeur. La masse du nickel pouvant varier
d'un plongeur à l'autre, nous estimons que α est connu à
1/2000° près.

L'expression de l'erreur relative devient :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2}{m_1 - m_2} + \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$$

$m_1 - m_2$ est toujours de l'ordre de 2 g. On a donc :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{0,0015 + 0,0007}{2} + 0,0005 + 0,0005 = 0,002.$$

L'erreur relative moyenne est donc de 1/500. Il s'ensuit
que sur le graphique de la figure 16, chaque point expéri-
mental peut se mouvoir dans un petit rectangle, dont les
côtés sont équivalents à 1° C. dans la direction de l'axe des
abscisses, à 0,004 unité dans la direction de l'axe des
ordonnées. Or on constate que les droites figuratives des
équations ;

$$(d_4^t)K = 0,826 - 0,000222(t - 62,5)$$

et :

$$(d_4^t)Na = 0,9385 - 0,000260(t - 96,5).$$

passent par tous ces rectangles. On doit en conclure que ces
fonctions représentent aux erreurs d'expériences près, les
densités du potassium et du sodium jusqu'à 650° C.

Dans ces conditions une extrapolation jusqu'à 800° ou
900° C. nous paraît légitime. Remarquons que la valeur de la
densité ainsi calculée pour le sodium à l'ébullition est peu
différente de celle trouvée par Ramsay (17). En effet à 880° C.,
température d'ébullition du sodium, on a :

$$d_4^{880} \text{ calculée} = 0,735$$

$$\text{ébullition mesurée} = 0,741$$

La différence est inférieure à 1 o/o.

TABLEAU VII

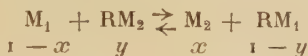
Densités du potassium et du sodium liquide.

Essai n° 1		Essai n° 2	
températures ° C.	d_4^t	températures ° C.	d_4^t
A) Densités du potassium d_4^t			
354,0	0,763	325,0	0,769
416,5	0,746	366,5	0,759
445,0	0,741	398,0	0,752
478,0	0,732	483,0	0,733
		522,5	0,724
		565,5	0,716
		596,0	0,708
B) Densités du sodium d_4^t			
429,0	0,852	408,5	0,858
481,0	0,841	448,5	0,846
501,5	0,832	506,0	0,833
530,0	0,827	547,0	0,821
544,5	0,821	590,0	0,811
568,5	0,816	625,5	0,802
589,5	0,812	639,5	0,798
606,0	0,805		

CHAPITRE VII

APPLICATION D'UNE LOI D'ACTION DE MASSE AUX ÉQUILIBRES ENTRE SELS ET MÉTAUX ALCALINS

Soit une réaction entre sels et métaux fondus de la forme :



Supposons que les métaux M_1 et M_2 d'une part, les sels RM_1 et RM_2 d'autre part, soient miscibles en toute proportion à l'état fondu. Le système est alors formé par deux phases liquides homogènes. Soient x le nombre d'atomes du métal M_2 , $1 - x$ celui du métal M_1 , contenus dans un atome-gramme de la phase métallique; y le nombre de molécules du sel RM_2 , $1 - y$ celui du sel RM_1 , contenues dans une molécule-gramme de la phase saline. Si les quatre corps liquides M_1 , M_2 , RM_1 et RM_2 suivent les lois des gaz parfaits, une forme possible de la loi d'action de masse applicable s'écrit :

$$\frac{(1-x) \cdot (y)}{(x) \cdot (1-y)} = c.$$

Cette loi a été démontrée par R. Lorenz dans son livre intitulé : *Das Gesetz der chemischen Massenwirkung* ⁽³⁾.

Cet auteur a étudié un certain nombre de réactions du type :

$M_1 + RM_2 \rightleftharpoons M_2 + RM_1$. (1 ; 3). Il a constaté que dans ces cas, la loi d'action de masse dite « parfaite » (c'est-à-dire s'appliquant à des mélanges ayant les propriétés des gaz parfaits) n'est pas vérifiée. La grandeur c accuse une variation

régulière lorsque la composition d'équilibre varie dans un sens donné. En collaboration avec Van Laar (3 et 16) il a établi une nouvelle loi d'action de masse, régissant les systèmes condensés et basée sur une équation d'état analogue à celle de Van Der Waals :

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = \Sigma(n).RT.$$

On admet que les constantes A et B sont indépendantes de la température. Dans ces conditions la nouvelle loi s'écrit :

$$\log K = \log \frac{(1-x).y}{x.(1-y)} - L \frac{(1-x)^2 - \frac{x^2}{1+r}}{[1+r(1-x)]^2} + L' \frac{(1-y)^2 - \frac{y^2}{1+r'}}{[1+r'(1-y)]^2}.$$

Dans cette expression x et y ont la signification indiquée précédemment, les constantes r et r' sont calculées à partir des volumes moléculaires des constituants à la température de l'équilibre.

On a en première approximation :

$$r = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \quad \text{et} \quad r' = \frac{v_4 - v_3}{v_3};$$

v_2 et v_1 étant les volumes atomiques des métaux M_2 et M_1 ;

v_4 et v_3 les volumes moléculaires des sels RM_1 et RM_2 . Un mode de calcul plus précis de r et r' est indiqué dans le livre de Lorenz à la page 97. Les constantes L et L' doivent être calculées à partir de trois expériences.

APPLICATIONS

Dans l'avant-dernière colonne des tableaux 1, 2 et 4 et dans la dernière des tableaux 5 et 6 nous avons fait figurer

les valeurs de la constante c de la loi d'action de masse dite « parfaite » appliquée aux équilibres étudiés. On remarque que la constance de c n'est vérifiée que d'une façon approchée. Exception faite de l'équilibre aux hydroxydes, les valeurs de c oscillent irrégulièrement autour d'une valeur moyenne, les écarts pouvant atteindre 20 o/o. La grandeur de ces écarts ne doit pas surprendre. Nous avons vu que l'analyse des phases salines manque de précision par suite de la solubilité des métaux alcalins dans les sels fondus. De même nous avons montré qu'au moment de la fermeture du tube d'acier, on ne peut éviter qu'une petite quantité de métal alcalin se transforme en oxyde, hydroxyde et carbonate. De ce fait la réaction principale est toujours accompagnée d'une réaction secondaire, dont on ne peut prévoir les effets. L'irrégularité de la variation de c prouve d'ailleurs que les causes déterminantes de cette variation sont accidentelles. Ceci est illustré par les isothermes des différentes réactions d'équilibre. Pour les tracer nous avons tout simplement fait passer par les points expérimentaux l'hyperbole équilatère représentative de la fonction : $y = \frac{c \cdot x}{1 + x(c - 1)}$, c étant égale à la moyenne arithmétique de toutes les valeurs de c du système. On constate sur les figures que les courbes ainsi obtenues résument d'une façon satisfaisante toutes les expériences effectuées.

A titre de comparaison, nous avons calculé la constante de la loi de Lorenz pour les trois premiers systèmes que nous avons étudiés. Les résultats sont consignés dans la dernière colonne des tableaux n^{os} 1, 2 et 4. Les essais ayant servi au calcul des constantes L et L' sont encadrés.

1^o *Système* $\text{Na} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaOH}$.

L'examen de l'avant-dernière colonne du tableau n^o 1 montre que la grandeur c diminue environ de moitié, lorsque la concentration du potassium dans la phase métallique croît de 10 à 90 o/o. On peut se demander si dans ce cas, l'appli-

cation de la loi d'action de masse « parfaite » soit justifiée. Nous croyons pouvoir l'affirmer pour les raisons suivantes :

Nous avons vu au premier chapitre que l'influence de la réaction secondaire : $2\text{Na} + \text{CO}^3\text{K}^2 \rightleftharpoons 2\text{K} + \text{CO}^3\text{Na}^2$ doit être particulièrement importante par suite des quantités notables de carbonates, apportés par les alcalis caustiques. De plus l'analyse de la phase hydroxydes est entachée d'une erreur notablement supérieure à celle commise lors de l'analyse de la phase saline des équilibres aux halogénures. Les résultats étant bien moins précis, on doit s'attendre à des écarts de c plus considérables. Dans ces conditions l'application de la loi de Lorenz à ce système peut paraître intéressante. Or le calcul de la constante K donne des résultats analogues. Même en choisissant pour le calcul de L et L' trois essais régulièrement répartis sur tout le système et à valeurs de c bien différentes, les écarts des valeurs de K de la moyenne sont du même ordre que ceux de c .

Pour le calcul pratique nous nous sommes servi des essais encadrés sur le tableau : $r = 0,948$; $r' = -0,344$ alors on a : $L = +0,255$ et $L' = -0,1325$. Nous avons vérifié qu'un choix moins judicieux des trois essais donne des écarts bien supérieurs aux précédents. On peut en conclure qu'en première approximation, l'équilibre $\text{Na} + \text{HOK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{HONa}$ est régi par la loi d'action de masse « parfaite » et qu'on a :
$$\frac{(1-x) \cdot y}{x \cdot (1-y)} = \frac{(\text{Na})(\text{HOK})}{(\text{K})(\text{HONa})} = 0,5 \text{ entre } 400 \text{ et } 700^\circ \text{ C.}$$

2° *Système* $\text{Na} + \text{ClK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{ClNa}$.

Le tableau n° 2 montre que la constante c ne présente plus aucune variation régulière. Elle est égale à $11,5 \pm 20\%$ à 900° C.

L'évaluation de la constante de Lorenz a été effectuée avec les valeurs suivantes : $r = +0,902$; $r' = -0,241$. r est calculé à partir des valeurs des densités du potassium et du sodium, obtenues par application à 900° C. des formules données au chapitre précédent. Les essais ayant servi au calcul

de L et L' sont encadrés sur le tableau. On a : $L = -0,492$ et $L' = -0,1755$.

Dans ces conditions la moyenne de K est égale à 18,1. Les écarts sont plus notables que ceux de la constante c. Ils atteignent 30 o/o. Aux erreurs d'expériences près, l'équilibre $\text{Na} + \text{ClK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{ClNa}$ est donc régi par la loi d'action de masse « parfaite » et l'on peut écrire :

$$\frac{(1-x)(y)}{(x)(1-y)} = \frac{(\text{Na})(\text{ClK})}{(\text{K})(\text{ClNa})} = 11,5 \text{ à } 900^{\circ} \text{ C.}$$

VARIATION DE L'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Quelques essais effectués à 800° C. ont donné une constante c moyenne égale à 14. On peut d'ailleurs calculer une valeur approchée de cette constante à partir de la chaleur de réaction supposée invariable et de la constante c à 900° C. à l'aide de l'équation classique :

$$\log c_{800} - \log c_{900} = \frac{Q(1073 - 1173)}{4,57 \cdot 1073 \cdot 1173}.$$

A ces températures la chaleur de réaction Q est environ égale à 8000 calories ; $c_{900} = 11,5$ on en déduit $c_{800} = 15,8$. L'accord, certes grossier, qui existe entre le nombre calculé et le résultat expérimental montre encore que la loi d'action de masse dite « parfaite » s'applique à ce système.

3^o Système $\text{Na} + \text{BrK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{BrNa}$.

La constante c oscille irrégulièrement autour d'une valeur moyenne à 28,9, avec écarts inférieurs à 20 o/o comme c'est le cas pour l'équilibre aux chlorures. A titre de comparaison nous avons encore calculé la constante de Lorenz pour cette réaction. A partir des essais encadrés sur le tableau n^o 4, $r = +0,915$ et $r' = -0,173$ nous avons évalué les constantes L et L' qui sont respectivement égales à + 0,659 et + 0,273. Avec ces chiffres les constantes K admettent une valeur moyenne égale à 13,1. Les écarts de cette moyenne,

dépassant 25 o/o, sont encore supérieurs à ceux de c . L'équilibre est donc représenté par la loi d'action de masse « parfaite » et on a : $\frac{(1-x)(y)}{(x)(1-y)} = \frac{(\text{Na})(\text{BrK})}{(\text{K})(\text{BrNa})} = 28,9$ à 800°C .

4° *Equilibres aux iodures et aux fluorures.*

Nous avons jugé inutile d'effectuer le calcul fastidieux de la constante de Lorenz pour les systèmes $\text{Na} + \text{IK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{INa}$ et $\text{Na} + \text{FK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{FNa}$. En effet les dernières colonnes des tableaux nos 5 et 6 montrent que les constantes c varient irrégulièrement autour de la valeur moyenne. Les écarts sont du même ordre que ceux observés précédemment. On est donc certain *a priori* que la constance de K ne serait pas meilleure. Ceci nous permet d'écrire :

$$\frac{(\text{Na})(\text{IK})}{(\text{K})(\text{INa})} = 56 \text{ à } 800^{\circ}\text{C.} \quad \text{et} \quad \frac{(\text{Na})(\text{FK})}{(\text{K})(\text{FNa})} = 0,29 \text{ à } 1000^{\circ}\text{C.}$$

CONCLUSIONS

Cette étude montre que les réactions à l'état fondu entre métaux et halogénures (ou hydroxydes) alcalins sont régies en première approximation par la loi d'action de masse « parfaite ». Ces faits sont en opposition avec l'opinion formulée dans le livre de R. Lorenz (3) où cet auteur fait remarquer que l'existence de ces réactions lui semble théoriquement invraisemblable. De pareilles réactions ont encore été trouvées tout récemment. Ainsi les équilibres à l'état fondu :



sont régis par la loi d'action de masse « parfaite ». Les écarts de la constante c sont même légèrement inférieurs à ceux que nous avons observés. S'il est vrai que dans ces cas l'application de la loi de Lorenz ne présente aucun avantage, on doit pourtant remarquer que dans ses essais, portant uni-

quement sur des métaux lourds tels que plomb, thallium, cadmium et étain, cet auteur a toujours constaté une variation régulière de la constante c en fonction de la composition d'équilibre. La loi d'action de masse de Lorenz rend alors bien compte des phénomènes : la constante K en effet ne présente plus que des écarts irréguliers autour de la moyenne; écarts qui sont d'ailleurs du même ordre que ceux observés pour la constante c dans le cas des équilibres aux métaux alcalins.

APPENDICE

Pour chacun des systèmes que nous venons d'étudier, nous avons tracé des courbes donnant, en fonction du logarithme du rapport initial, la composition de chaque phase lorsque l'équilibre est atteint (voir fig. 2, 4, 6, 8 et 10). Nous avons déjà fait remarquer que la graduation logarithmique de l'axe des abscisses permet d'obtenir des courbes symétriques par rapport au point d'abscisse zéro et d'ordonnée 0,5 ou 50 0/0. Cette symétrie qui existe d'une façon approchée pour les courbes expérimentales, est rigoureuse pour les courbes théoriques. Cette propriété étant une conséquence de l'application de la loi d'action de masse « parfaite » à ces systèmes, nous en donnons ci-dessous une démonstration sommaire.

Soit un équilibre obtenu à partir d'un mélange de RK molécules d'un sel de potassium avec Na atomes de sodium (R pouvant signifier OH, Cl, Br, I ou F). Le mélange initial est caractérisé par le rapport du nombre de molécules

$$\frac{RK}{Na} = m. \text{ Soient } x \text{ et } 1 - x \text{ les concentrations respectives}$$

du potassium et du sodium dans la phase métallique, y et $1 - y$ celle des sels de potassium RK et de sodium RNa dans la phase saline, lorsque l'équilibre est atteint. On a :

$x = m \cdot (1 - y)$. La loi d'action de masse régissant le système $\text{Na} + \text{RK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{RNa}$, on peut écrire :

$$\frac{(1-x)(y)}{(x)(1-y)} = c.$$

En réunissant ces deux équations, on obtient x et y en fonction de m et de c :

$$x = \frac{m + 1 - \sqrt{m^2 + m(4c - 2) + 1}}{2(1 - c)}$$

et :

$$y = \frac{m(1 - 3c) - 1 + \sqrt{m^2 + m(4c - 3) + 1}}{3m(1 - c)}.$$

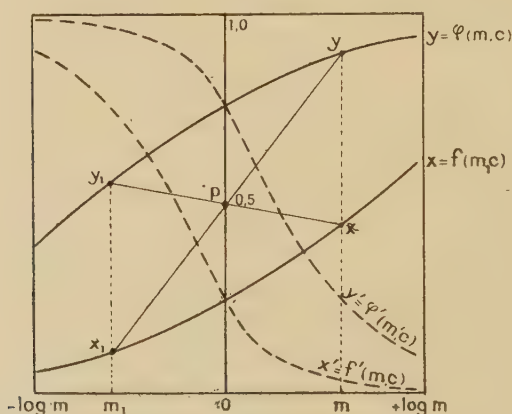


Fig. 17.

Ces fonctions sont représentées par les courbes $x = f(m, c)$ et $y = \varphi(m, c)$ de la figure 17. Il s'agit de démontrer que ces deux courbes sont symétriques par rapport au point P.

Appelons x_1 la valeur de x symétrique à y ; y_1 la valeur de y symétrique à x ; m_1 le rapport $\frac{\text{RK}}{\text{Na}}$ correspondant à x_1 et y_1 , on peut écrire : $x = a + y'$ et : $y_1 = a - y'$ en désignant par a l'ordonnée du point P, par y' la nouvelle ordonnée de x et y_1 rapportée au point P. La condition de symétrie est alors : $x + y_1 = 2a$.

Or : $y_1 = 1 - \frac{x_1}{m_1}$, on a donc : $2a = 1 + x - \frac{x_1}{m_1} =$ constante. Il faut rechercher pour quelles valeurs de x , x_1 et m_1 l'expression $1 + x - \frac{x_1}{m_1}$ est constante. Pour abréger la démonstration, posons $2a = 1$; alors il vient $x - \frac{x_1}{m_1} = 0$ ou : $x = \frac{x_1}{m_1}$.

Remplaçons x et x_1 par leurs valeurs on a :

$$\frac{m + 1 - \sqrt{m^2 + m(4c - 2)} + 1}{2(1 - c)} = \frac{m_1 + 1 - \sqrt{m_1^2 + m_1(4c - 2)} + 1}{2m_1(1 - c)}.$$

Un calcul simple montre que ces deux expressions sont identiques pour $m = \frac{1}{m_1}$. En introduisant des logarithmes, la condition de symétrie devient :

$$\log m = -\log m_1,$$

ce qui revient à dire que les courbes $x = f(m, c)$ et $y = \varphi(m, c)$ sont symétriques par rapport à l'ordonnée $a = 0,5 = 50\%$ du point P pour des valeurs symétriques des abscisses. Les deux courbes sont donc symétriques par rapport au point P lui-même.

Une démonstration analogue est valable pour les courbes $y' = \varphi'(m', c)$ et : $x' = f'(m', c)$; m' étant égal à $\frac{RNa}{K}$ (équilibre atteint à partir d'un mélange de RNa molécules d'un sel de sodium et de K atomes de potassium).

On peut exprimer ces résultats mathématiques dans le langage des chimistes de la façon suivante :

Si dans un système donné (régi par la loi d'action de masse « parfaite ») deux états d'équilibre sont atteints en partant de deux mélanges binaires de valeur inverse, la concentration du potassium dans la phase métallique du premier équilibre est numériquement égale à la concentration du sel de sodium dans la phase saline du second.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ÉQUILIBRE A L'ÉTAT FONDU ENTRE LE CALCIUM, LE SODIUM ET LEURS CHLORURES

Certains auteurs ont préparé le calcium, en le déplaçant de ses halogénures par un métal alcalin. D'autres ont au contraire décomposé les halogénures alcalins par le calcium métallique, pour mettre en liberté un métal alcalin. Il est donc évident que la réaction :



est réversible et que suivant les conditions, où l'on opère, on favorise la préparation de calcium ou de sodium.

Ainsi Caron (22) préparait du calcium par une réduction du chlorure de calcium par le sodium en présence de zinc.

Moissan (23) a étudié l'action du sodium sur l'iodure de calcium. Il a reconnu qu'il s'agit d'une réaction d'équilibre : « Dans la réduction par le sodium il se produit toujours un mélange calcium-sodium. Il se forme un équilibre, variable d'après la température et la présence des corps en réaction ».

Ces résultats ont été contredits par Danneel et Stockem (24). En chauffant du calcium avec du chlorure de sodium, ou du sodium avec du chlorure de calcium, ces auteurs prétendent avoir toujours obtenu du sodium exempt de calcium.

Muthmann, Weiss et Metzger (25) étudiaient l'action du calcium sur les sels fondus dans une bombe en fer épaisse. En chauffant par exemple 80 g. de chlorure de sodium avec 20 g. de calcium à 900° C., ils obtenaient après deux heures de chauffe un alliage contenant 97,7 o/o de sodium et 1,7 o/o de calcium.

En 1924, une première étude quantitative de la réaction :



fut publiée par Jellinek et Czerwinski (10). Ces auteurs ne se servaient pas des métaux calcium et sodium à l'état pur, mais alliés à un grand excès de plomb. Dans ces conditions les résultats ne sont plus comparables à ceux obtenus en travaillant avec les métaux purs. Ce cas sortant du cadre de cette étude, ne sera pas discuté.

Enfin tout récemment, R. Lorenz et R. Winzer (4) ont étudié d'une façon complète la même réaction. Leurs résultats nous paraissant en désaccord avec la règle des phases, nous avons repris l'étude de ce système.

RÈGLE DES PHASES

Dans les équilibres $\text{Na} + \text{XK} \rightleftharpoons \text{K} + \text{XNa}$ étudiés précédemment, les métaux K et Na étaient miscibles en toute proportion à l'état fondu. En tube fermé, on était donc constamment en présence de trois phases : deux phases liquides : sels et métaux ; et une phase vapeur.

Il n'en est plus de même dans le cas du système $2\text{ClNa} + \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Cl}^2\text{Ca} + 2\text{Na}$. Le diagramme de solidification des alliages calcium-sodium (voir fig. 34) montre en effet, que ces deux métaux sont à solubilité réciproque à des températures inférieures à 1180° C. Par contre, le diagramme thermique des mélanges chlorure de calcium-chlorure de sodium, dressé par Menge (26), met en évidence qu'à l'état fondu, ces deux sels sont complètement miscibles.

Trois cas peuvent donc se présenter :

1° La concentration du calcium dans la phase métallique est telle, que tout le calcium est dissous dans le sodium. Il y a trois phases : sels fondus ; solution de calcium dans le sodium ; vapeur. Comme le système admet trois constituants indépendants, il est bivariant. A température donnée, la composition de la phase métallique dépend uniquement de celle de la phase saline ;

2° La concentration du calcium allant en croissant, il arrive un moment, où elle dépasse la solubilité du calcium dans le sodium à la température considérée. Une nouvelle phase métallique apparaît : c'est une solution saturée de sodium dans le calcium. Le nombre des constituants indépendants n'ayant pas varié, le système perd un degré de liberté : il devient monovariant. A température donnée, la composition de chaque phase est fixée ;

3° En ajoutant progressivement du calcium au système, la masse de la phase métallique lourde (solution saturée de sodium dans le calcium) augmente aux dépens de celle de la phase légère (solution saturée de calcium dans le sodium). A un certain instant, il y a suffisamment de calcium pour dissoudre tout le sodium, existant dans la phase légère qui disparaît. Le nombre des constituants restant égal à trois, le système gagne un degré de liberté : il redevient bivariant. A température donnée, la composition de la phase métallique est uniquement fonction de celle de la phase saline.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE.

Comme mode de représentation nous choisirons celui, qui nous a déjà servi pour les systèmes du type $\text{Na} + \text{XK}$.

Portons en ordonnées les concentrations en chlorure de calcium de la phase saline ; en abscisses les concentrations globales en calcium de la phase métallique, sans nous occuper du fait, que cette phase pourra se diviser en deux. Le

chiffre indiqué par le diagramme traduit donc tout simplement le résultat de l'analyse, portant sur l'ensemble des deux phases métalliques.

Traçons une isotherme schématique de la réaction. Les trois états du système, que nous venons de décrire, se traduisent par trois branches de courbe (fig. 18).

Les branches AB et CD correspondent aux systèmes, dont la phase métallique est constituée par une solution de calcium dans le sodium, respectivement par une solution de sodium dans le calcium. Ce sont donc les courbes représen-

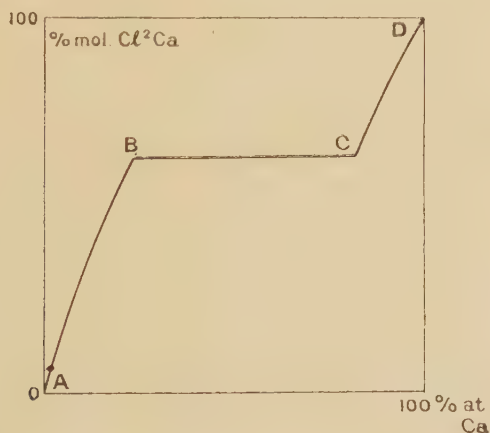


Fig. 18.

tatives des équilibres, où un changement de composition de la phase saline entraîne un changement de celle de la phase métallique.

Branche BC. — Au point B une nouvelle phase métallique apparaît : c'est une solution saturée de sodium dans le calcium. Le système devient monovariant. Comme la température est donnée, toutes les compositions sont fixées, notamment celle de la phase saline. Donc aussi longtemps que les deux phases métalliques coexistent, la concentration du

chlorure de calcium dans les sels reste constante. Si l'on ajoute du calcium au système, les masses respectives des deux phases métalliques varient : la phase lourde augmente, tandis que la phase légère diminue. Le point représentatif se déplace donc de B vers C sur une ligne parallèle à l'axe des abscisses. En C, la phase légère disparaît.

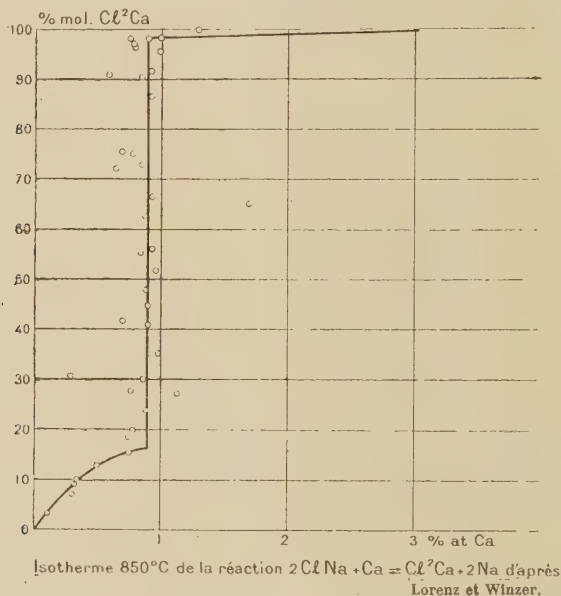


Fig. 19.

Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux publiés par Lorenz et Winzer (4). Ces auteurs soutiennent que la branche BC doit être parallèle à l'axe des ordonnées (voir fig. 19). A température donnée, une variation de composition de la phase saline n'entraînerait aucun changement dans la composition globale des deux phases métalliques. Ceci n'est évidemment possible que dans le cas, où la composition et la masse de chaque phase métallique varient de façon telle, que la composition globale reste constante ; résultat absurde puisque le système est monovariant.

Notre manière de voir est encore justifiée par le fait, que le seul équilibre connu, analogue à celui qui nous occupe, possède bien la configuration que nous exigeons. Il s'agit de la réaction à l'état fondu :



étudiée en 1900 par Reinders (27).

L'exactitude de notre démonstration ne saurait être ébranlée par les résultats expérimentaux obtenus par Lorenz et Winzer, résultats que nous reproduisons dans la figure n° 19.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Réalisation de l'équilibre. L'équilibre peut être atteint facilement soit en partant de calcium et de chlorure de sodium, soit de sodium et de chlorure de calcium.

Ces corps sont utilisés à l'état de grande pureté :

Calcium. — Le métal du commerce est purifié par distillation fractionnée dans le vide. Le produit obtenu est exempt d'azoture et d'oxyde.

Sodium. — On se sert du sodium pur du commerce.

Chlorure de calcium. — Ce sel est déshydraté par chauffage à 850° C. dans une atmosphère de gaz chlorhydrique.

Chlorure de sodium. — Le sel pur est déshydraté par fusion dans un creuset de platine.

Sauf pour quelques essais, nous sommes toujours parti de calcium et de chlorure de sodium, le calcium étant beaucoup moins altérable à l'air que le sodium et le chlorure de calcium. Même en opérant très vite en partant de ces derniers, on ne peut éviter l'absorption d'une quantité d'eau non négligeable. Pratiquement de tels essais nous ont toujours donné des résultats non concordants. Etant partis de préférence de ces corps, Lorenz et Winzer ont faussé leurs expériences dès le début.

Ces auteurs ont travaillé dans des tubes scellés en verre Supremax Jena, dont la résistance mécanique est encore notable à 800° C. Nous avons effectué une dizaine d'essais dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont mauvais. Le verre est fortement attaqué, et comme par suite de l'absorption de l'air par le calcium le tube est aplati par la pression extérieure, une bonne séparation des phases est rendue impossible.

Les tubes en acier, que nous avons couramment utilisés pour les équilibres précédents, ont donné toute satisfaction. Ils supportent facilement les températures les plus élevées et ne sont nullement attaqués par le mélange réagissant.

2^o Conduite d'une expérience. — Les corps, pesés à $1/50^e$ de g. près, sont placés dans un tube d'acier fermé, d'un diamètre de 2 cm. et d'une hauteur de 10 à 15 cm. On y soude rapidement un couvercle, muni d'un crochet. Le tube fermé est placé dans un four électrique. Lorsque la température voulue est atteinte, on agite le tube par un petit moteur, qui lui imprime un rapide mouvement de va-et-vient (voir fig. 1). Après 10 à 20 minutes d'agitation en position horizontale, on laisse reposer le tube un temps égal en position verticale, afin de faciliter la séparation des différentes phases. Pendant toutes ces opérations, la température du four est maintenue constante à 10° C. près. Finalement le tube est refroidi brusquement dans l'eau froide.

PARTIE ANALYTIQUE

Il résulte des considérations théoriques, que la phase saline est constamment homogène. On peut donc trouver sa composition en analysant un échantillon. La phase métallique, au contraire, pouvant se diviser en deux, doit être soumise toute entière à l'analyse. Or la séparation des phases métaux et sels ne se fait jamais d'une façon parfaite. Il reste

toujours un peu de métal dans des cavités qui se forment à la surface des sels. Pour tourner la difficulté, nous avons opéré de la façon suivante :

Le fond du tube est coupé à la scie, en ayant soin d'enlever le moins de sel possible. En serrant le tube dans un étau, la presque totalité de la phase saline se détache facilement sous forme de petits morceaux. Pour l'analyse on en prélève environ 1 g. en choisissant des parcelles exemptes de tout débris métallique. D'autre part, on enlève la phase métallique aussi complètement que possible.

Voici le principe de l'analyse :

1° *Phase saline.* — Elle est constituée par un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de calcium, avec de petites quantités de sodium et de calcium. Ces métaux, dissous dans les sels fondus, sont dispersés à l'état de grande division dans toute la masse. Les sels pulvérisés sont traités à l'alcool, qui transforme le sodium en alcoolate soluble. Le chlorure de calcium étant un peu soluble dans l'alcool, on détermine la faible quantité de ce sel, dissoute dans la solution alcoolique. Dans la partie insoluble, le calcium métallique donne de l'hydroxyde de calcium au contact de l'eau.

Le chlorure de sodium et le chlorure de calcium sont déterminés par dosage du chlore et du calcium. Le sodium est trouvé par différence, sauf pour les essais à faible concentration, où il est dosé par la méthode à l'uranylacétate de E. Kahane (13).

Phase métallique. — La phase métallique, mélangée à une petite quantité de sels, est traitée d'abord à l'alcool, puis à l'eau chaude. On obtient une liqueur laiteuse, qui contient les hydroxydes de sodium et de calcium et en outre une faible quantité de chlorures de sodium et de calcium. N'ayant pas été dissous dans les métaux, ces sels ont la même composition que dans la phase saline. En dosant le chlore, on peut donc calculer les deux sels séparément. Le calcium total est déterminé à l'état d'oxalate, l'alcalinité totale permet de calculer le sodium.

RÉSULTATS OBTENUS

Les chiffres expérimentaux sont consignés dans le tableau n° 8. Comme en général l'équilibre a été réalisé en partant de calcium et de chlorure de sodium, nous avons caractérisé l'état initial en indiquant le rapport moléculaire $\frac{\text{Ca}}{\text{ClNa}}$ du

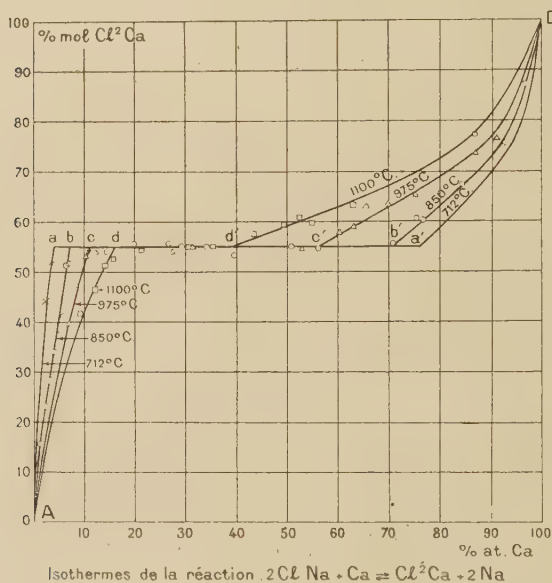


Fig. 20.

mélange primitif. Cette grandeur nous sera très utile pour l'étude thermochimique de la réaction.

Les quatre isothermes 712, 850, 975 et 1.100° C. tracées à partir des données relatives à l'état final, sont réunies dans la figure 20.

Isotherme 712° C. Courbe Aaa'D.

Les corps qui prennent part à la réaction ont des points de fusion supérieurs à 712° C. Pour réaliser l'équilibre, on

chauffe d'abord à 850° C. environ, puis tout en agitant le tube, on laisse refroidir lentement jusqu'à 712° C. Un temps de chauffe de 30 à 40 minutes suffit pour atteindre l'équilibre. On maintient le tube un temps égal en position verticale, puis on refroidit brusquement dans l'eau froide.

Seule la branche Aa et la position du palier ont été déterminées, afin de préciser l'emplacement du point α , déjà connu par le liquidus du diagramme calcium-sodium (voir ci-dessous au chapitre II). Il résulte des diagrammes de solidification des alliages calcium-sodium et des sels chlorure de calcium-chlorure de sodium, qu'à 712° C. les mélanges riches en calcium et chlorure de calcium sont solides. La branche $\alpha'D$ de l'isotherme 712° C. ne peut donc être déterminée par l'étude de l'équilibre. Le point α' étant donné par le diagramme calcium-sodium, $\alpha'D$ est tracée sans détermination expérimentale. A 712° C. le système monovariant a la composition suivante :

Phase saline : 55,0 o/o mol. Cl^2Ca et 45,0 o/o mol. ClNa .

Phase métallique lourde : 77,0 o/o at. Ca et 23,0 o/o at. Na.

Phase métallique légère : 4,0 o/o at. Ca et 96,0 o/o at. Na.

Isotherme 850° C. Courbe $Abb'D$.

A cette température, la composition du système monovariant (le long de bb') est la suivante :

Phase saline : 55,0 o/o mol. Cl^2Ca et 45,0 o/o ClNa .

Phase métallique lourde : 71,0 o/o at. Ca et 29,0 o/o at. Na.

Phase métallique légère : 7,26 o/o at. Ca et 92,74 o/o at. Na.

(Par suite de nouveaux essais, les chiffres publiés aux *Comptes Rendus à l'Académie des Sciences*, t. CXI, 1930, p. 406 ont été légèrement modifiés).

Isotherme 975° C. Courbe $Acc'D$.

Le système monovariant a la composition suivante :

Phase saline : 55,0 o/o mol. Cl^2Ca et 45,0 o/o mol. ClNa .

Phase métallique lourde : 56,2 o/o at. Ca et 43,8 o/o at. Na.

Phase métallique légère : 10,85 o/o at. Ca et 89,15 o/o at. Na.

Isotherme 1 100° C. Courbe *Add'D*.

A cette température, l'usure des tubes d'acier par frottement et oxydation est rapide. Des essais de contrôle ayant montré que l'équilibre est atteint presque instantanément, le mélange réagissant n'est maintenu que pendant dix minutes à 1 100° C.

Le système monovariant a la composition suivante :

Phase saline : 55,0 o/o mol. Cl^2Ca et 45,0 o/o mol. ClNa .

Phase métallique lourde : 39,3 o/o at. Ca et 60,7 o/o at. Ca.

Phase métallique légère : 16,5 o/o at. Ca et 83,5 o/o at. Na.

THERMOCHEMIE DE LA RÉACTION



En étudiant la variation de composition en fonction de la température d'un même essai, on peut facilement connaître le sens de l'effet thermique q . Le tableau n° 8 montre par exemple, qu'un mélange initial de rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{ClNa}} = 0,365$ donne à l'équilibre une phase métallique contenant : 2,63 o/o Ca à 712° C. ; 5,93 o/o Ca à 850° C. et 6,73 o/o Ca à 975° C.

La loi du déplacement de l'équilibre de Le Châtelier nous apprend que q est positif : la réaction $\text{Ca} + 2\text{ClNa} = 2\text{Na} + \text{Cl}^2\text{Ca}$ dégage de la chaleur. En choisissant un essai de rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{ClNa}}$ de l'ordre de 2,5, on constate au contraire que q est négatif.

Pour étudier de plus près ce fait surprenant, nous avons tracé un réseau de courbes, donnant en fonction de la tempé-

rature, la composition de la phase métallique pour des essais de même rapport initial (fig. 21).

Les chiffres placés auprès des courbes indiquent la valeur de ce rapport pour la courbe considérée. Un autre graphique donne la composition de la phase saline en fonction des mêmes variables (fig. 22).

Le tableau n° 8 fait voir que dans la pratique, nous sommes rarement parti d'un même essai à différentes tempéra-

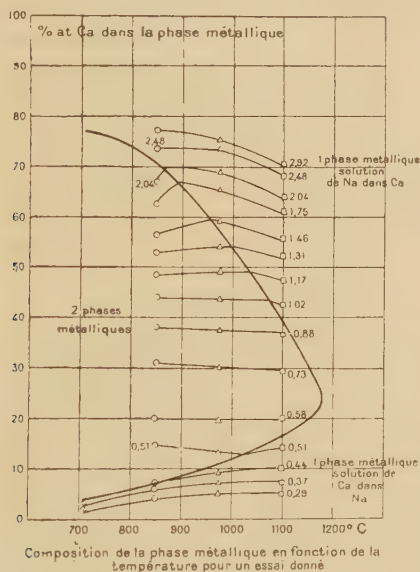


Fig. 21.

tures. Dans ces conditions, les points nécessaires au tracé des courbes des figures 21 et 22 ont été relevés sur des isothermes expérimentales, donnant en fonction du logarithme du rapport initial $\frac{Ca}{CaNa}$, les compositions des deux phases sels et métaux à l'équilibre (voir fig. 23, 24, 25). Ce procédé a l'avantage d'éliminer par interpolation des erreurs accidentelles.

Sur la figure 21 nous avons reproduit en outre, la courbe, donnant en fonction de la température, la solubilité réciproque du calcium et du sodium fondus (voir fig. 34). L'espace se trouve ainsi divisé en deux régions : l'une correspondante aux deux phases métalliques : solutions saturées de calcium

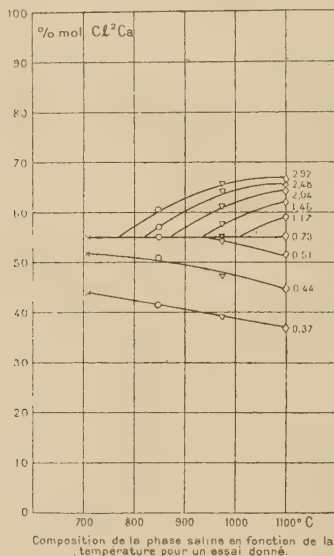


Fig. 22.

dans le sodium et de sodium dans le calcium ; l'autre correspondante à la miscibilité complète des deux métaux.

Etudions sur les figures 21 et 22 l'inclinaison des courbes représentatives d'un même essai pour différentes valeurs du rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{ClNa}} = \rho$.

Tant que ρ ne dépasse pas la valeur 0,44, la phase métallique, unique, est constituée par une solution de calcium dans le sodium. La figure 21 montre que pour ces équilibres, la concentration en calcium de la solution croît avec la température ; la figure 22 indique que la concentration en chlo-

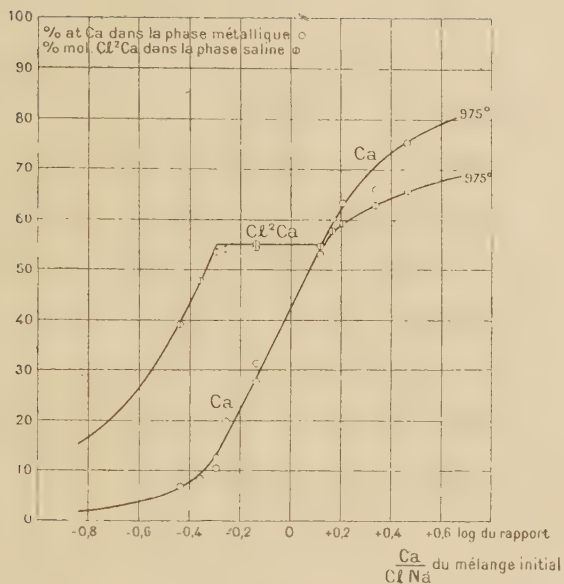


Fig. 23.

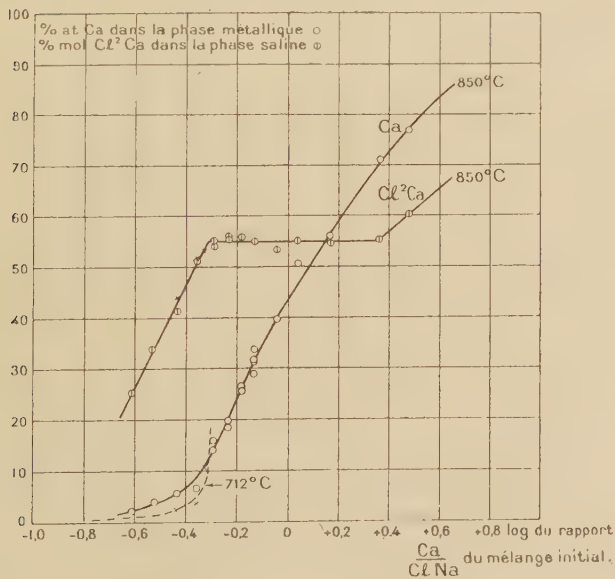


Fig. 24.

rure de calcium de la phase saline décroît. Une augmentation de la température favorise donc la formation de calcium et de chlorure de sodium. La réaction $2 \text{ClNa} + \text{Ca} \rightarrow \text{Cl}^2\text{Ca} + 2 \text{Na}$ se fait avec dégagement de chaleur.

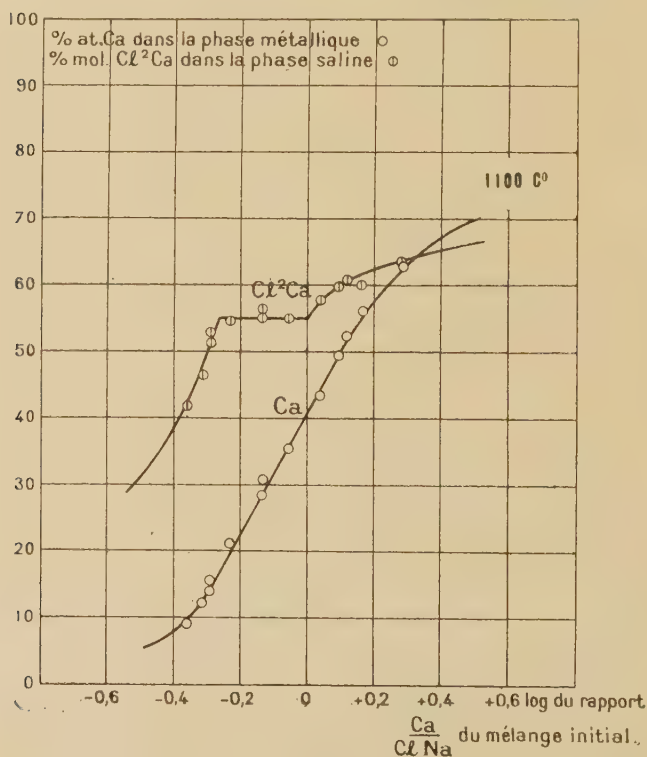


Fig. 25.

ρ croissant, les essais à basse température tombent dans le domaine des deux phases métalliques (système monovariant). On constate sur la figure 21 qu'à l'intérieur de ce domaine, la pente des courbes est très faible et de sens opposé q voisin de zéro, est négatif : la réaction est endothermique. Au fur et à mesure que ρ augmente, les courbes deviennent

horizontales ($q = 0$), puis s'inclinent légèrement dans l'autre sens, q devient donc positif, tout en restant presque nul : la réaction est exothermique.

ρ croissant toujours, il arrive un moment où les points représentatifs du système tombent dans la région correspondante à la solution non saturée de sodium dans le calcium. Les figures 21 et 22 mettent en évidence que dans ce cas, les courbes accusent une forte pente dans le sens des q négatifs.

Il résulte de ces considérations que le sens et la grandeur de la chaleur de réaction q sont étroitement liés au nombre des phases qui constituent le système. On peut en tirer quelques conclusions intéressantes.

La chaleur de réaction q est la somme de plusieurs variables, pouvant être présentées de la façon suivante :

Soient R la chaleur de réaction proprement dite, se rapportant aux quatre corps : calcium, sodium, chlorure de calcium et chlorure de sodium non mélangés.

s_1 la chaleur de dissolution du calcium dans le sodium ;

s_2 la chaleur de dissolution du sodium dans le calcium ;

s_3 la chaleur de dissolution du chlorure de calcium dans le chlorure de sodium ; on a : $q = R + s_1 + s_2 + s_3$.

Étudions les phénomènes à l'intérieur du domaine correspondant aux deux phases métalliques (système monovariant) (fig. 21) :

L'expérience montre que la concentration du chlorure de calcium dans les sels est pratiquement constante, il s'ensuit que s_3 est fixe. Par définition, R est constante à une température donnée. Or, nous avons constaté que la pente des courbes est d'abord négative, puis nulle et enfin positive, quand ρ augmente. Ceci signifie que la chaleur de réaction q est d'abord négative, puis nulle et ensuite positive (tout en restant petite) lorsque la concentration globale du calcium augmente. Comme chaque phase métallique a une composition invariable, l'accroissement de la concentration globale

en calcium se fait par augmentation de la masse de la phase lourde (solution saturée de sodium dans le calcium) aux dépens de celle de la phase légère. Cette augmentation étant accompagnée d'un apport de calories, il faut en conclure qu'aux températures considérées, le sodium se dissout dans le calcium avec dégagement de chaleur, tandis que le calcium se dissout dans le sodium avec absorption de chaleur ($s_1 < 0$; $s_2 > 0$).

Considérons maintenant le domaine correspondant aux solutions non saturées de sodium dans le calcium. Dès qu'on pénètre dans cette région, la pente des courbes change de sens : q est fortement négatif, s_1 n'existe plus, s_2 étant positif, cette variation ne peut provenir que de l'augmentation de la concentration du chlorure de calcium dans la phase saline. On peut en déduire que la dissolution de ce sel se fait avec absorption de chaleur dans des mélanges de chlorures de calcium et de sodium riches en chlorure de calcium.

Un raisonnement analogue montre que dans des mélanges pauvres en chlorure de calcium, ce sel se dissout avec dégagement de chaleur. Ces résultats ne sont pas isolés. Si l'on mélange par exemple 21,13 g. d'acide acétique avec 78,87 g. d'eau, il y a dégagement de 47,5 calories. En mélangeant 79,42 g. d'acide avec 20,58 g. d'eau, il y a absorption de 192,4 calories (Sandonni 28). Les mélanges de chloroforme avec l'alcool méthylique, l'alcool isoamylique, isobutylique, propylique normal accusent la même allure (Hirobe 28).

REMARQUE AU SUJET DU TRAVAIL DE MUTHMANN, WEISS ET METZGER (25)

En chauffant 80 g. de chlorure de sodium avec 20 g. de calcium ($\rho = 0,37$), Muthmann et ses collaborateurs ont obtenu un alliage calcium-sodium renfermant 1,7 0/0 de calcium. La figure 21 montre que dans les mêmes ($\rho = 0,37$)

conditions nous avons recueilli un alliage titrant 6 o/o de calcium. Or, ces auteurs ont opéré dans une bombe en fer épaisse, dont le refroidissement à l'air devait être lent. Tant que le mélange était liquide, l'équilibre pouvait se conformer à chaque instant à la température de la bombe. Si l'on suit la ligne $\rho = 0,37$ sur la figure 21, on voit que la concentration du calcium devient très petite vers 600° C. Le diagramme thermique : chlorure de calcium-chlorure de sodium nous apprend d'ailleurs qu'un mélange ayant la composition de la phase saline de cet essai (soit à peu près 45 o/o de chlorure de calcium) ne se solidifie qu'aux environs de 600° C. L'expérience de Muthmann ne semble pas s'opposer à nos résultats.

TABLEAU VIII

Réaction d'équilibre à l'état fondu



Etat initial		Etat final			
rapport molécul. Ca	log ρ	phase métallique		phase saline	
$\frac{\text{ClNa}}{\text{du mélange initial}} = \rho$		o/o atom. calcium	o/o atom. sodium	o/o mol. Cl ² Ca	o/o mol. ClNa
Isotherme 712° C.					
0,365	— 0,438	2,63	97,37	44,0	56,0
0,438	— 0,359	3,75	96,25	51,8	48,2
0,467	— 0,331	10,7	89,3	53,4	46,6
Isotherme 850° C.					
0,244	— 0,613	2,47	97,53	25,5	74,5
0,292	— 0,535	4,12	95,88	34,0	66,0
0,365	— 0,438	5,93	94,07	41,3	58,7
0,438	— 0,359	6,30	93,70	51,4	58,6
0,438	— 0,359	6,67	93,33	51,5	48,5
0,511	— 0,292	14,4	85,6	54,0	46,0
0,511	— 0,292	16,2	83,8	55,2	44,8
0,584	— 0,234	18,7	81,3	56,4	43,6
0,584	— 0,234	20,0	80,0	55,8	44,2
0,656	— 0,183	25,8	74,2	56,1	43,9
0,656	— 0,183	26,7	73,3	55,9	44,1
0,730	— 0,137	29,0	71,0	55,1	44,9
0,730	— 0,137	31,5	68,5	55,9	44,1
0,730	— 0,137	31,8	68,2	55,1	44,9
0,730	— 0,137	34,2	65,8	55,0	45,0
0,904	— 0,044	39,8	60,2	53,2	46,8
1,094	+ 0,039	51,0	49,0	55,1	44,9
1,459	+ 0,164	56,2	43,8	54,4	45,6
2,291	+ 0,360	71,1	28,9	55,5	44,5
3,005	+ 0,478	76,9	23,1	60,3	39,7
Mélanges ternaires					
Ca	Na	ClNa			
0,025	0,087	0,12	1,26	98,74	15,8
0,025	0,074	0,0855	3,53	96,47	28,6
Ca	Cl ² Ca	ClNa			
0,10	0,065	0,076	75,3	24,7	60,8
0,10	0,090	0,041	84,5	15,5	66,9
0,10	0,094	0,0342	93,2	6,80	75,6
0,065	0,126	0,0171	96,88	3,12	87,4
					12,6

Etat initial			Etat final			
rapport molécul. Ca		log p	phase métallique		phase saline	
$\frac{\text{ClNa}}{\text{Ca}} = p$			o/o atom. calcium	o/o atom. sodium	o/o mol. Cl ² Ca	o/o mol. ClNa
du mélange initial						
<i>Isotherme 975° C.</i>						
0,365	— 0,438		6,73	93,27	38,9	61,1
0,438	— 0,359		8,20	91,80	47,6	52,4
0,511	— 0,292		10,5	89,5	52,9	47,1
0,511	— 0,292		12,5	87,5	53,2	46,8
0,554	— 0,256		19,8	80,2	53,7	46,3
0,730	— 0,137		27,6	72,4	54,1	45,9
0,730	— 0,137		31,5	68,5	55,1	44,9
0,730	— 0,137		32,30	67,7	53,8	46,2
1,312	+ 0,118		53,1	46,9	54,6	45,4
1,459	+ 0,164		60,2	39,8	57,7	42,3
1,604	+ 0,205		63,2	36,8	59,1	40,9
2,189	+ 0,340		65,6	34,4	62,9	37,1
2,920	+ 0,465		75,2	24,8	65,4	34,6
<i>Mélanges ternaires</i>						
Ca	Cl ² Ca	ClNa				
0,10	0,07	0,076	70,0	30,0	63,3	36,7
0,10	0,093	0,038	87,3	12,7	73,8	26,2
0,10	0,094	0,034	91,2	8,8	76,2	23,8
<i>Isotherme 1.100° C.</i>						
0,438	— 0,359		8,92	91,08	41,9	58,1
0,481	— 0,318		12,2	87,8	46,5	53,5
0,511	— 0,292		13,9	86,1	51,3	48,7
0,511	— 0,292		15,7	84,3	53,2	46,8
0,584	— 0,234		21,3	78,7	54,3	45,7
0,730	— 0,137		28,4	71,6	56,5	43,5
0,730	— 0,137		30,8	69,2	55,1	44,9
0,875	— 0,058		35,5	64,5	55,0	45,0
1,094	+ 0,039		43,6	56,4	57,8	42,2
1,240	+ 0,093		49,5	50,5	59,6	40,4
1,312	+ 0,118		52,5	47,5	60,9	39,1
1,459	+ 0,164		56,2	43,8	60,0	40,0
1,941	+ 0,288		62,9	37,1	63,6	36,4
<i>Mélanges ternaires</i>						
Ca	Cl ² Ca	ClNa				
0,10	0,066	0,076	54,9	45,1	59,8	40,2
0,10	0,095	0,038	87,0	13,0	77,2	22,8

CHAPITRE II

DIAGRAMME DE SOLIDIFICATION DES ALLIAGES CALCIUM-SODIUM

L'étude complète de la réaction d'équilibre



exige la connaissance du diagramme de solidification des alliages calcium-sodium. Réciproquement, ce diagramme ne peut être dressé d'une façon satisfaisante sans les données résultantes de cette étude.

On a reconnu depuis fort longtemps que le calcium et le sodium ne sont pas totalement miscibles à l'état fondu. Muthmann, Weiss et Metzger (25) ont chauffé 20 gr. de calcium avec 20 gr. de sodium dans une bombe en fer. Au refroidissement, ils obtenaient un lingot métallique, formé de deux couches. La couche supérieure titrait de 15 à 23 o/o de calcium, la couche inférieure de 81 à 82 o/o.

Un diagramme complet de solidification des alliages calcium-sodium fut publié récemment par Lorenz et Winzer (29). Dans leurs expériences, ces auteurs se servaient des métaux purs du commerce. Du fait d'être manipulé longtemps à l'air, le calcium commercial, même en admettant qu'il soit pur à l'origine, contient toujours des quantités notables d'azoture. Or, Antropoff et Falk (30) ont pu montrer que de très faibles quantités d'azote abaissent considérablement le point de fusion du calcium. Dans ces conditions, on pouvait s'attendre à voir changer une partie au moins du diagramme, en partant de métaux purs et en évitant stricte-

ment l'intervention de traces d'azote. Quelques expériences ayant vérifié cette supposition, nous avons repris la détermination du diagramme complet.

APPAREIL

Lorenz et Winzer (*loc. cit.*) ont opéré dans des creusets d'acier. La forme ingénieuse du couvercle doit éviter l'altération des métaux pendant la fermeture par soudure auto-

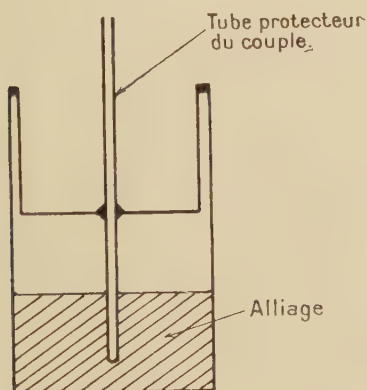


Fig. 26.

gène et réduire en même temps le volume d'air nuisible (fig. 26). Ce dispositif, qui semble pratique au premier abord, présente pourtant de graves inconvénients, savoir :

Sauf précautions spéciales, l'action de l'air sur les métaux n'est pas évitée, d'où présence d'oxydes et d'azoture.

La faible chaleur de fusion du calcium exige que le tube protecteur ait une paroi aussi mince que possible. En présence de mélanges riches en calcium, ce tube est pris dans l'alliage et se brise lorsqu'on veut retirer le couvercle.

Enfin une agitation de l'alliage est impossible.

Nos essais nous ont conduit à adopter le dispositif suivant (fig. 27) :

Un creuset en acier d'un diamètre de 30 à 35 mm., soigneusement décarburé par chauffage préalable avec du calcium (Hackspill et Schwarz (31), contient le métal à étudier. Ce tube est placé verticalement dans un autre plus large en porcelaine, fermé à sa partie supérieure par un bouchon en caoutchouc. Ce bouchon livre passage à trois tubes, dont l'un est relié à une pompe à vide, l'autre à une conduite d'argon pur. Le troisième, central, laisse passer le tube en fer protecteur du couple. Un joint en caoutchouc graissé lui permet un glissement facile, tout en assurant une étanchéité parfaite. Deux disques en fer, fixés à la partie supérieure du tube, protègent le bouchon contre le rayonnement provenant du fond. A l'extrémité inférieure, ce tube porte en outre un troisième disque plus petit, ce qui, par un mouvement de glissement alternatif de la gaine protectrice, permet un brassage efficace des métaux.

La pince thermoélectrique utilisée, en nichrome ATE-BTE des aciéries d'Imphy, est isolée de sa gaine par du papier d'amiante. Pour augmenter la facilité des échanges thermiques, l'épaisseur de paroi de la partie inférieure du tube est réduite à 0,4 mm. En plus, la pointe du couple est noyée dans de l'argent pur (fig. 28). Nous avons vérifié que la fusion de cette masse d'argent est imperceptible sur les courbes. La soudure froide est maintenue à 0° C. par de la glace fondante. Aux bornes de la pince on branche un circuit comprenant :

Un millivoltmètre Siemens 0 à 18 mv., gradué en dixièmes et permettant d'apprécier le centième à l'aide d'une loupe ;

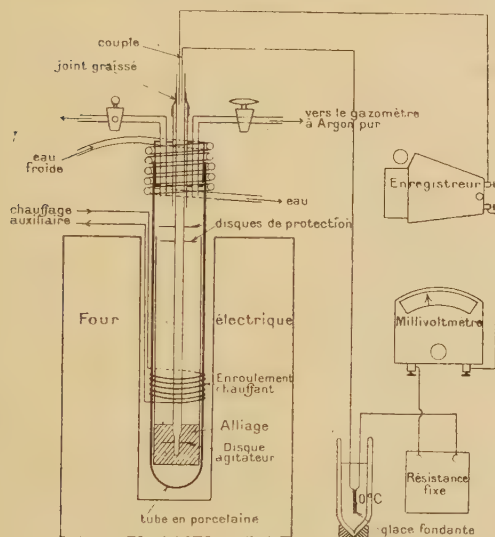
Un enregistreur Rengade ;

Une résistance fixe, le tout monté en série.

Dans ces conditions, l'étalonnage du couple est fait par les points d'ébullition de l'eau, de la naphthalène et du soufre, et par les points de fusion de l'antimoine et du chlo-

rure de sodium. Pour vérifier l'isolement du couple protégé, il est étalonné avant et après l'avoir placé dans sa gaine. Les résultats sont parfaitement concordants.

Le tube de porcelaine est chauffé par un four électrique vertical. Pour éviter l'évaporation du sodium pendant l'opération, une zone à température plus élevée est aménagée à



Appareil pour l'étude des alliages Calcium-Sodium.

Fig. 27.

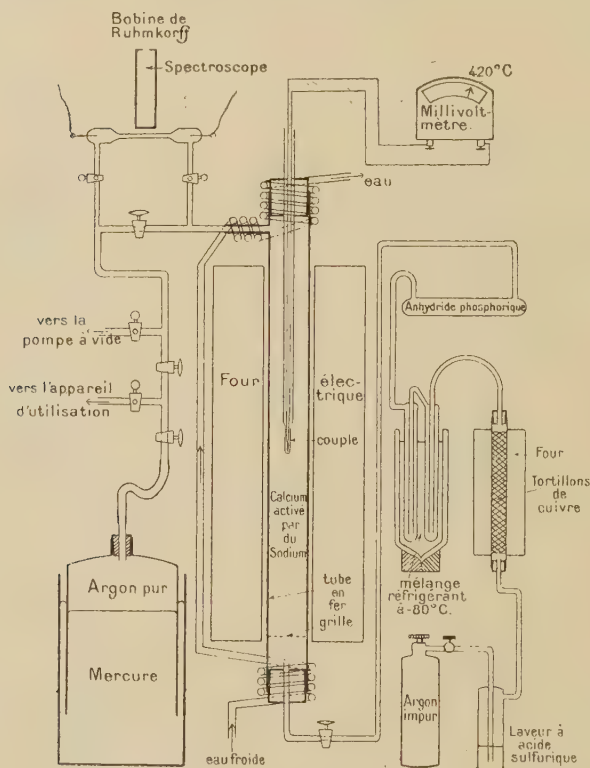


Fig. 28.

5 cm. de la surface de l'alliage. Elle est réalisée par un enroulement de quelques tours de fil de nickel, isolé à l'amiante et bobiné directement sur le tube de porcelaine. On y fait passer un courant de 2 à 5 ampères, variable toujours de la même façon en fonction de la température du four. Ce dispositif est très efficace. Il ne subsiste plus qu'une très faible distillation sur le tube protecteur du couple. Nous avons vérifié que le changement de concentration qui en résulte, est de beaucoup inférieur aux erreurs expérimentales.

PRODUITS

1^o *Argon*. — Pendant toutes les opérations de mesure, le tube de porcelaine est maintenu sous une légère surpression d'argon pur. D'assez grandes quantités de ce gaz sont néces-



Appareil pour la purification de l'Argon.

Fig. 29.

saies, pour dresser le diagramme complet. Nous nous sommes servi d'argon commercial que nous avons purifié. Voici la composition primitive de ce gaz :

Argon.	80 à 85 o/o volumes
Azote.	10 à 15 » »
Oxygène.	3 à 4 » »
Hydrogène et autres gaz . . .	1 » »

La purification se fait en deux temps. Dans le premier on enlève l'oxygène et l'hydrogène, dans le second on retient l'azote. Cet appareil de purification a donné toute satisfaction (fig. 29).

Le gaz provenant d'une bombe, passe d'abord par un barboteur à acide sulfurique concentré. Sa vitesse d'écoulement est de quelques litres par heure. Il est ensuite dirigé sur des tortillons de cuivre, placés dans un tube de 50 cm. de long et chauffés au rouge par un four électrique. A la sortie, le gaz est refroidi à -80° C. dans deux absorbeurs, plongeant dans un mélange de neige carbonique et d'acétone. Toute l'eau est congelée. Pour retenir les dernières traces d'eau, il passe par un long tube, rempli d'anhydride phosphorique. A la sortie de cet appareil, il ne contient plus que de l'azote.

Pour le débarrasser de ce gaz, nous l'avons fait passer à 420° C. sur du calcium activé par du sodium. En effet, Sieverts et Brandt (32) ont montré que la vitesse d'absorption de l'azote par le calcium présente un maximum entre 400° et 440° C. En plus, cette vitesse est considérablement accrue par l'action catalytique de traces de métaux alcalins, se trouvant à la surface du calcium (Antropoff et Falk (30)).

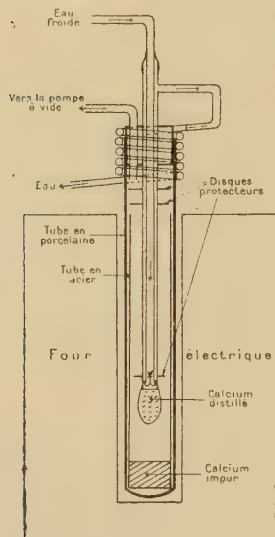
Pour nous placer dans ces conditions, nous avons opéré de la façon suivante :

Un tube en fer vertical, de 3 cm. de diamètre et d'une longueur de 80 cm. est muni d'une grille à sa partie inférieure. Il est bourré avec des copeaux de calcium. Pendant le remplissage on a soin d'ajouter de temps à autre un petit morceau de sodium bien propre. Le tube est fermé par des bouchons en caoutchouc, livrant passage au tube d'arrivée du gaz et à un couple thermoélectrique. Ce couple, placé

dans la région centrale du tube, est relié à un millivoltmètre sensible. L'argon pur peut sortir par une tubulure latérale.

Pour réaliser le mélange actif, celle-ci est mise en communication avec une pompe à vide. On chauffe à 600° C. dans un four de dimensions appropriées. Le sodium est volatilisé. Après un certain temps on laisse refroidir. La vapeur de sodium se condense dans tout l'appareil. De cette façon on

est certain de trouver du sodium à la surface de chaque copeau de calcium ⁽¹⁾.



Distillation du calcium.

Fig. 30.

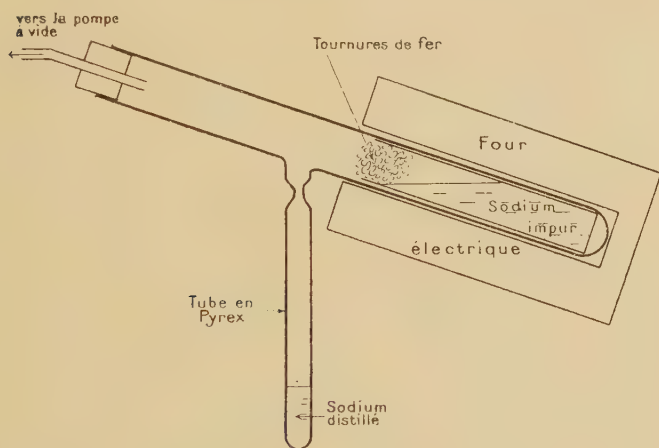
Pour la marche normale, le calcium actif est maintenu à une température de 420° à 430° C. La pureté de l'argon sortant de cet appareil est contrôlée moyennant son spectre d'étincelles. Ayant subi les purifications décrites, ce gaz présente un spectre exempt des raies de l'azote et de l'oxygène. Par contre, les raies inévitables de l'hydrogène sont toujours observées. Finalement le gaz pur est recueilli dans un gazomètre à mercure, d'une contenance de deux litres. Remarquons encore que tous les joints en

caoutchouc, susceptibles de s'échauffer, sont soigneusement refroidis par une circulation d'eau froide.

2^o Calcium. — Le métal commercial est soumis à une double distillation fractionnée dans le vide (Appareil, voir fig. 30).

(1) Le renouvellement du mélange actif doit se faire avec prudence. Lors de l'ouverture d'un tube ayant longtemps servi et se trouvant sous pression d'argon, nous étions désagréablement surpris par une explosion violente, projetant au dehors des tournures de calcium enflammées.

Dans une première phase de l'opération, on le chauffe longtemps dans le vide à 600°C . La fraction recueillie sur le tube froid, contenant les métaux alcalins, est éliminée. Dans une deuxième phase, on effectue la distillation proprement dite, en chauffant vers 1000°C . La fraction moyenne ainsi obtenue, est constituée par du calcium pur; le résidu se composant d'oxyde, d'azoture et de métaux lourds. On recommence le même traitement avec la fraction moyenne,

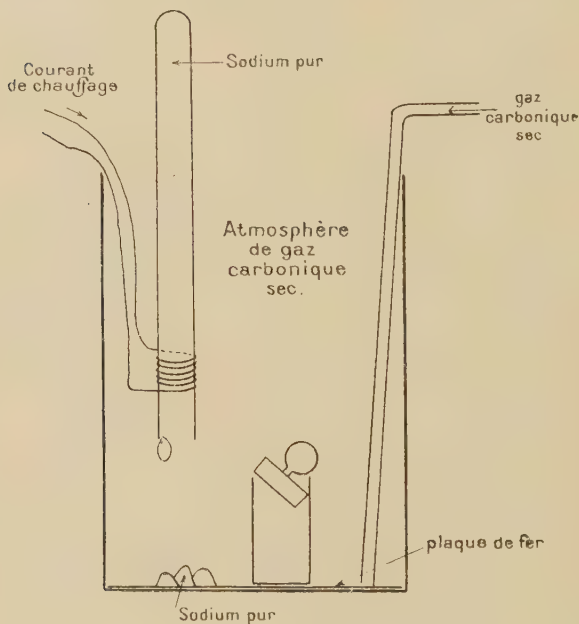


Distillation du Sodium commercial

Fig. 31.

qu'on vient de recevoir. La nouvelle fraction moyenne est du calcium très pur, servant aux essais. Il possède un beau brillant métallique et rappelle par son aspect une pomme de pin argentée. On le recueille et on le conserve à l'abri de l'air dans des récipients, remplis de gaz carbonique sec. Nous avons constaté que le calcium pur, ayant séjourné peu de temps dans ce gaz, ne subit aucune altération sensible. Son point de fusion notamment est identique à celui d'un échantillon manipulé exclusivement dans l'argon pur.

3° *Sodium*. — Le sodium du commerce pur est redistillé pour l'avoir exempt d'oxyde. Pour cela, un échantillon d'une cinquantaine de grammes est placé dans un appareil en verre Pyrex, de forme classique (fig. 31). Le métal pur est recueilli dans un long tube en verre qu'on ferme à la lampe en fin d'opération. Lorsqu'on veut en peser une certaine



Transvasement du Sodium pur à l'abri de l'air

Fig. 32.

quantité, on opère dans une atmosphère de gaz carbonique de la manière suivante (fig. 32).

La pointe du tube étant cassée dans cette atmosphère, on maintient ce dernier dans la position verticale, l'ouverture tournée vers le bas. Juste au niveau du métal on bobine quelques tours d'un fil de nickel isolé à l'amiante. On fait

passer un courant assez intense, qui a pour effet de fondre quelques grammes de métal. En tapotant légèrement sur le tube, les gouttes de sodium fondu tombent au fond du vase préalablement garni d'une plaque de fer bien propre. Après solidification on en pèse la quantité voulue dans un pèse-filtre, renfermant du gaz carbonique sec.

CONDUITE D'UNE EXPÉRIENCE

Des quantités pesées de calcium et de sodium purs sont placées dans le creuset du tube de porcelaine, préalablement rempli de gaz carbonique sec. Le tube fermé est relié à la pompe et à la conduite d'argon. On réalise un très bon vide, puis on fait entrer un peu d'argon pur. Après avoir répété plusieurs fois cette opération, on remplit le tube de ce gaz. Pendant toute la durée des mesures, l'appareil reste en communication avec le gazomètre. De cette façon, la surpression d'argon reste constante pendant l'échauffement et le refroidissement du gaz. Tous les préparatifs étant terminés, on chauffe assez rapidement à 900° C. Dès que la température du four dépasse 250° C., un courant progressivement croissant est envoyé dans l'enroulement auxiliaire, afin d'éviter la distillation du sodium vers les parties froides de l'appareil. Les métaux étant fondus, on plonge le couple dans la masse. De temps à autre, on agite l'alliage. Lorsque la température de 900° C. est atteinte, on met en marche le cylindre de l'enregistreur Rengade et un chronomètre. Le courant principal de chauffe est coupé. Le galvanomètre de l'enregistreur n'étant pas fidèle, les températures sont lues toutes les minutes au millivoltmètre Siemens. Afin de permettre des mesures précises sur les courbes enregistrées, le courant d'éclairage du Rengade est coupé très exactement toutes les cinq minutes pendant cinq secondes. Comme la vitesse de refroidissement devient très petite à partir de 650° C. environ, le four est retiré à 630° C. exactement.

Toutes les courbes présentent donc un angle arrondi à cette température. Le chauffage auxiliaire est réduit en fonction de la température du four. A 250° C. il est supprimé. Après refroidissement complet, la gaine protectrice du couple est prise dans l'alliage solide. On ne peut donc ouvrir le tube. On procède à une nouvelle fusion, on retire le couple et on laisse refroidir très rapidement. En ajoutant une quantité connue d'un des métaux dans les mêmes conditions que précédemment, le tube est prêt à une nouvelle mesure.

RÉSULTATS

1° *Point de fusion du calcium pur.* — De nombreux auteurs ont déterminé le point de fusion du calcium. Les mesures concordent assez bien entre elles et fixent ce point à 809° - 810° C. Ainsi Lorenz et Winzer (29) trouvent 809° C., Hartmann et May (33) 810° C. Or, tout récemment, Antropoff et Falk (30) ont mis en évidence que la température de 810° C. correspond à la fusion d'un eutectique du système calcium-azoture de calcium. Au cours de leur travail, ces auteurs ont pu montrer que le point de fusion du calcium sublimé se trouve à 848° C. et que par extrapolation on doit fixer ce point à 851° C. pour un métal théoriquement pur.

Avant d'aborder l'étude des alliages calcium-sodium proprement dits, nous avons cru bon de mesurer la température de fusion de notre calcium pur.

Cette détermination a été effectuée dans deux appareils différents. Une première fois nous avons opéré dans le creuset de Lorenz (fig. 26), une deuxième fois dans l'appareil que nous venons de décrire.

Une trentaine de grammes de calcium deux fois redistillé sont placés dans le creuset décarburé sous une atmosphère d'argon pur. On ferme rapidement au chalumeau. Deux mesures effectuées dans ces conditions nous ont donné comme température de solidification $848^{\circ}5$ et 848° C.

Une nouvelle série de trois mesures est effectuée dans notre appareil avec des échantillons différents de calcium redistillé. Les courbes de refroidissement, enregistrées photographiquement, présentent un palier de solidification important à 848°C . (fig. 33). Nos résultats sont donc en plein accord avec ceux obtenus par Antropoff et Falk.

Remarquons qu'un deuxième palier apparaît à 450°C . environ sur les courbes. Nous montrerons plus loin qu'il

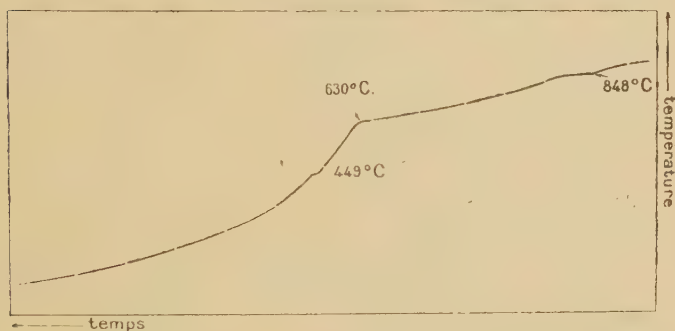


Fig. 33.

s'agit d'une transformation allotropique du calcium à l'état solide.

2° *Diagramme de solidification*. — Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau n° 9. Etudions en détail les différentes parties du diagramme (fig. 34) :

A. *Liquidus*. — Le tableau n° 9 montre qu'au cours du refroidissement des alliages riches en calcium, il y a un temps d'arrêt à 712°C . Le liquidus présente une branche horizontale $a - a'$. Les métaux calcium et sodium sont donc à miscibilité réciproque pour des mélanges, titrant entre 4 et 77 pour 100 atomes de calcium. La composition de la couche dense : solution saturée de sodium dans le calcium est déterminée par le maximum de la courbe des paliers et par la courbe des cristallisations commençantes (point a' : 77 o/o Ca).

La composition du point a , solution saturée de calcium dans le sodium à 712°C. , ne peut être trouvée avec précision au moyen des courbes de refroidissement. La chaleur de fusion du calcium étant très faible, le palier à 712°C. devient à peine perceptible pour des mélanges riches en sodium. Or

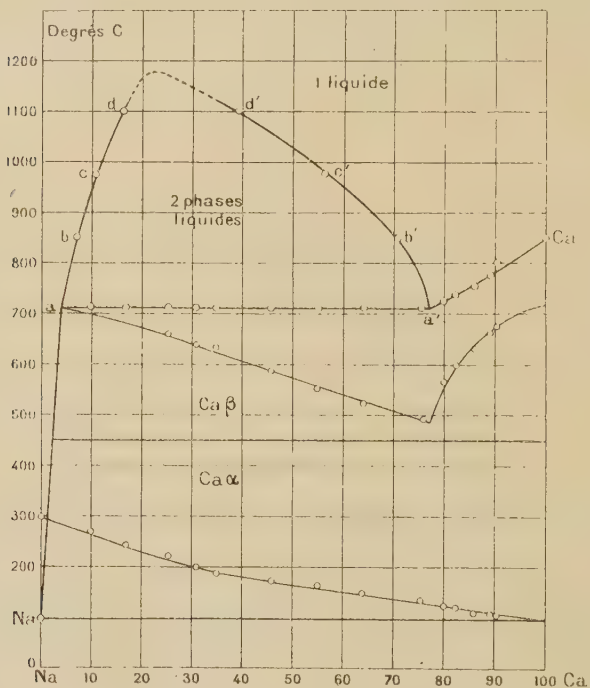
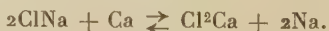


Diagramme de solidification des alliages Calcium-Sodium.

Fig. 34.

la composition du point a a été déterminée par l'étude de l'isotherme 712°C. de la réaction d'équilibre :



Rappelons en effet que la phase métallique de ce système est constituée par un alliage de calcium et de sodium. Les

chlorures de calcium et de sodium étant insolubles dans ces métaux, la seule présence d'une phase saline en équilibre avec la phase métallique considérée, n'exerce aucune influence sur la composition de cette dernière. Il suffit donc, de déterminer la composition des métaux au point *a* (fig. 20) où le système change de variance. L'ordonnée du palier *a — a'* correspondant au système monovariant et la courbe *Aa* représentative du système bivariant étant trouvées par quelques essais, la composition de *a* est donnée avec une bonne précision par le point de rencontre de ces deux lignes, se coupant à angle presque droit. L'isotherme 712° C. de la réaction $2\text{ClNa} + \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Cl}^2\text{Ca} + 2\text{Na}$ (fig. 20) montre que le point *a* correspond à une solution, titrant 4 o/o atomes de calcium. Par ces chiffres, nos résultats diffèrent sensiblement de ceux de Lorenz et Winzer (29). Ces auteurs indiquent comme limites de solubilité partielle 0,8 et 86 o/o atomes de calcium ; comme température du palier 700° C.

Sur la branche *a — Na* du liquidus nous avons d'ailleurs pu constater l'existence d'un eutectique très rapproché du sodium pur. Voici comment nous avons opéré :

Une quinzaine de grammes de sodium pur fondu sont versés avec les précautions habituelles dans une éprouvette en verre Pyrex. On y plonge une deuxième éprouvette en verre mince, remplie de mercure et contenant un thermomètre Beckmann, gradué en centièmes de degrés. L'ensemble est placé dans une atmosphère de gaz carbonique sec. Moyennant un petit enroulement chauffant, on fond le sodium. On laisse refroidir, en ayant soin d'agiter avec un fil de fer. On obtient ainsi en valeur arbitraire la température de solidification du sodium pur. Après avoir ajouté quelques décigrammes de calcium pur, on rechauffe doucement. On maintient en fusion pendant un certain temps, tout en agitant le mélange. Enfin on laisse refroidir. On constate que la température de solidification s'est abaissée de 2,5 centièmes de degrés. Comme il faut opérer en présence d'un excès de cal-

cium, nous n'avons pu déterminer directement la composition eutectique. En admettant que l'emploi des formules de Raoult soit légitime dans ce cas, on trouve : $K = \text{constante}$
 cryoscopique du sodium $= \frac{0,02 \cdot 370^2}{27} = 100$.

D'où poids de calcium dissous dans 100 g. de sodium :

$$\frac{2,5 \cdot 40}{100 \cdot 100} = 0,01 \text{ g.}$$

La concentration eutectique du calcium est donc de l'ordre de un dix-millième.

B. *Solidus*. — On remarque sur le diagramme (fig. 34) que l'espace relatif au calcium solide est divisée en deux régions, correspondantes aux deux variétés allotropiques du calcium, que nous avons pu mettre en évidence (voir ci-dessous au chapitre III).

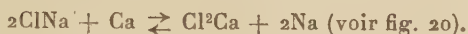
C. *Miscibilité des métaux fondus*. — A des températures supérieures à 712°C. , le système est formé par deux phases liquides : solution saturée de calcium dans le sodium et solution saturée de sodium dans le calcium.

C'est ainsi qu'à 975°C. un alliage titrant 30 o/o de calcium est constitué par deux phases, dont les compositions sont celles indiquées par les points c et c' (fig. 34). Il est difficile, sinon impossible, de déterminer la composition de c et c' par étonnement du système. Ce procédé, impraticable avec notre appareil en porcelaine, a été mis en œuvre par Lorenz et Winzer. Ces auteurs signalent que les expériences qu'ils ont effectuées dans ce but, n'ont donné aucun résultat. Or nous avons rencontré les phases : solutions saturées de calcium dans le sodium et de sodium dans le calcium, dans le système :



Nous venons de montrer que ce sont bien les mêmes phases, les sels étant insolubles dans les métaux. Dans ces conditions il est facile de trouver la composition des points c

et c' . Il suffit en effet d'étudier l'isotherme 975° C. de la réaction



La branche Ac de cette isotherme correspond à des équilibres dont la phase métallique est constituée par une solution non saturée de calcium dans le sodium. Au point c , cette solution est saturée; l'excédent de calcium forme une deuxième phase métallique: solution saturée de sodium dans le calcium. De ce fait le système devient monovariant, ce qui se traduit par le palier $c - c'$. La composition de la phase métallique au point c représente donc la solubilité du calcium dans le sodium à la température de l'isotherme considérée, soit 975° C.

De même, la branche Dc' correspond à une solution non saturée de sodium dans le calcium. Au point c' , cette solution est saturée, l'excédent de sodium constitue une deuxième phase métallique: solution saturée de calcium dans le sodium; ce qui rend le système monovariant. La composition de la phase métallique au point c' représente la solubilité du calcium dans le sodium à 975° C.

L'étude des isothermes 712° , 850° , 975° et 1100° C. de la réaction $2\text{ClNa} + \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{Ca} + 2\text{Na}$ nous a donné la solubilité du calcium dans le sodium et du sodium dans le calcium à ces températures. Ces solubilités sont représentées par les abscisses des points a et a' , b et b' , c et c' , d et d' (fig. 20). En plaçant les valeurs ainsi trouvées dans le diagramme de solidification, il est facile de tracer la courbe de miscibilité réciproque du calcium et du sodium. Une légère extrapolation montre que ces deux métaux sont miscibles en toute proportion à des températures supérieures à 1180° C.

Cette méthode est générale. Elle permet de trouver avec une précision satisfaisante la courbe de miscibilité de deux métaux fondus. Il suffit pour cela, de faire entrer ces métaux dans une réaction d'équilibre du type:



L'étude de quelques isothermes donne le résultat cherché. Remarquons que cette méthode est encore utilisable dans le cas où l'effet thermique de la réaction étudiée est notable : c'est-à-dire quand la composition de la phase saline du système monovariant dépend de la température (Les paliers *a-a'*, *b-b'* ... de la figure 20 ont alors des ordonnées différentes).

Son application nous paraît surtout intéressante dans les cas, où d'autres méthodes sont impraticables. Ainsi les alliages calcium-sodium fondus ne pourraient que difficilement être soumis aux mesures de conductibilité en fonction de la température (méthode préconisée par Bornemuller et Muller) (34).

TABLEAU IX

Diagramme de solidification des alliages calcium-sodium.

N° de l'essai	Poids de l'alliage	Calcium o/o atom.	Sodium o/o atom.	Temp. de crist. commeng. °° C.	Temp. du 1 ^{er} palier °° C.	Durée en sec. du 1 ^{er} palier pour 40 g.	Temp. du 2 ^e palier °° C.	Durée en sec. du 2 ^e palier pour 40 g.
12	21,303	100	0	848	—	—	—	—
5	39,530	90,55	9,45	802	708	72	97,7	29
27	25,205	89,3	10,7	776	710	100	97,7	52
6	40,747	86,1	13,9	754	707	161	97,7	44
7	40,747	86,1	13,9	756	709	170	97,7	51
8	41,856	82,4	17,6	738	710	222	97,7	89
9	41,856	82,4	17,6	739	709	232	97,7	90
28	27,13	80,0	20,0	726	712	290	97,7	112
13	25,233	75,65	24,35	—	712	439	97,7	147
14	25,233	75,65	24,35	—	712	428	97,7	141
15	28,143	64,1	35,9	—	712	374	97,7	202
16	31,233	55,1	44,9	—	712	323	97,7	260
17	35,773	45,9	54,1	—	712	248	97,7	304
18	43,99	35,0	65,0	—	712	155	97,7	371
24	35,44	31,0	69,0	—	713	143	97,7	415
23	31,59	25,35	74,65	—	713	104	97,7	501
22	26,96	17,0	83,0	—	—	—	97,7	581
21	26,96	17,0	83,0	—	712	—	97,7	581
20	23,67	9,93	90,07	—	712	—	97,7	676
19	19,856	0	100	—	—	—	97,7	806

CHAPITRE III

TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DU CALCIUM A L'ÉTAT SOLIDE

Lors de la détermination du point de fusion du calcium pur nous avons signalé que les courbes de refroidissement présentent un palier aux environs de 450° C. Dans la suite, nous avons observé le même phénomène dans le cas des alliages calcium-sodium riches en calcium. Ce palier correspond à un dégagement brusque de chaleur, occasionnant en général une remontée de la température.

Dans le but de connaître l'origine de cet effet thermique singulier, les essais suivants furent entrepris :

1° *Essais avec du calcium pur.* — Nous avons opéré dans l'appareil qui nous a servi pour l'étude des alliages calcium-sodium (fig. 27). Avant tout, nous nous sommes assuré par de nombreux essais à blanc, que l'appareil lui-même n'est pas la cause du phénomène. Pour effectuer l'essai proprement dit, on y place une trentaine de grammes de calcium redistillé. On le chauffe dans une atmosphère d'argon. Lorsqu'il est fondu, on procède à l'enregistrement de la courbe de refroidissement, tel que nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent. On constate qu'au cours du refroidissement, le thermomètre subit deux arrêts : l'un à 848° C., température de solidification du calcium pur ; l'autre à 449° C. La chaleur dégagée à cette température n'est pas négligeable. Les courbes montrent qu'elle est environ le cinquième de la chaleur de fusion. Le phénomène est d'ailleurs réversible. Une courbe d'échauffement du calcium pur fait apparaître un palier à 452° C., correspondant à une absorption de chaleur (fig. 35).

Nous avons refait la même expérience avec différents échantillons de calcium redistillé. Tous ont produit le même effet à des températures très peu différentes, ainsi que le fait ressortir le tableau n° 10. Le calcium pur présente donc une variation brusque d'énergie interne à 450° C. Pour expliquer

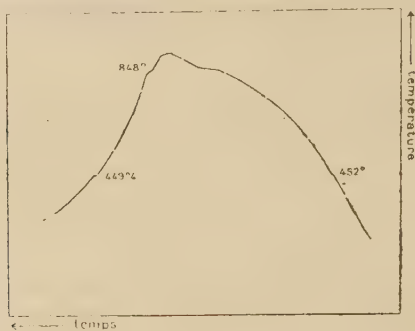


Fig. 35.

ce phénomène on peut admettre l'existence de deux modifications allotropiques :

une forme α , stable au-dessous de 450° C. ;

une forme β , stable entre 450° C. et 848° C., point de fusion du calcium.

A 450° C. on a d'ailleurs : $\text{Ca}_\alpha \rightleftharpoons \text{Ca}_\beta - q$.

TABLEAU X

N° de l'essai	Température du palier	
	au refroidissement	à l'échauffement
1	448°2 C	—
2	449°4	—
3	447°6	452°3
4	449°4	452°0
5	448°8	452°0
Moyennes.	448°7	452°1

2° *Essais avec du calcium impur.* — Du calcium commercial, renfermant de petites quantités d'impuretés, notamment de l'azoture, est introduit dans l'appareil. Les courbes de refroidissement obtenues montrent que l'effet thermique subsiste encore, quoique passablement atténué. En plus la température de transformation semble s'abaisser en moyenne d'une trentaine de degrés.

3° *Alliages calcium-sodium.* — Les alliages calcium-sodium que nous venons d'étudier, présentent encore le même phénomène. Les températures de transition s'échelonnent entre 395° et 450° C., ainsi que le montre le tableau n° 11.

TABLEAU XI

N° se rapportant au tableau IX	Calcium o/o atomes	Température du palier	Durée en sec. du palier pour 40 g.
5	90,55	394° C	32
6	86,1	394	32
7	86,1	395	34
8 et 9	82,4	397	33 et 31
28	80,0	420	—
13	75,65	415	40
14	75,65	418	33
15	64,1	421	24
16	55,1	448	15 environ
17	45,9	446	15 environ
18	35,0	446	—

Pourtant si l'on examine de plus près les courbes nos 5 à 9 et 13 à 15, on voit que l'abaissement du point de transformation est tout simplement dû à des phénomènes de retard. En effet on constate sur ces courbes qu'il y a recalescence (voir fig. 36), tandis que sur les autres (nos 16, 17, 18) on observe un palier ou bien une inflexion à 446°-448° C., analogue à celle visible sur la figure 33. Selon toute vraisemblance on peut donc affirmer que la température de transformation est

indépendante de la composition de l'alliage. Le phénomène devient d'ailleurs imperceptible pour des mélanges, titrant au global plus de 60 o/o de sodium.

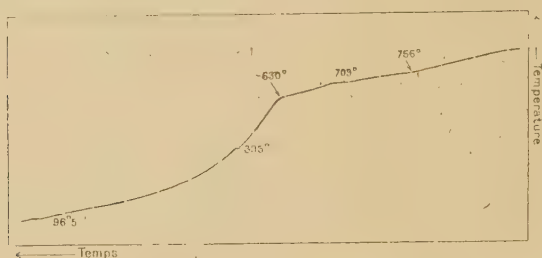


Fig. 35.

VARIATION DE LA RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE DU CALCIUM EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Pour confirmer l'existence des deux variétés allotropiques du calcium, il faut mettre en évidence que ces deux espèces ont des propriétés différentes. Le calcium pur étant un métal très altérable, le nombre de grandeurs physiques se prêtant à de telles mesures est fort restreint. L'obligation de travailler rigoureusement à l'abri de l'air nous a conduit à mesurer la variation de la résistivité en fonction de la température.

Confection d'un barreau de calcium. — Pour effectuer cette mesure il fallait se procurer un barreau ou un fil de calcium pur. Dans nos conditions de travail on ne pouvait pas songer à étirer un morceau de ce métal. On n'avait que la possibilité de couler un petit cylindre dans un tube, ne réagissant pas avec le calcium fondu. Or aucun tube isolant connu (en porcelaine, quartz, zircone, etc.) ne résiste à l'action du calcium à des températures dépassant 900° C. Il ne restait plus qu'un moyen : c'était de couler le métal dans un tube en fer et d'enlever le fer au tour après refroidissement.

Après quelques échecs, ce procédé nous a donné le résultat voulu. Voici les détails de l'opération :

Un tube d'acier, d'une longueur de 25 cm. et d'un diamètre intérieur de 1,30 cm. est soigneusement décarburé par une chauffe préalable avec du calcium ordinaire. Après avoir dissous ce métal, on le remplit dans les conditions habituelles avec une trentaine de grammes de calcium fraîchement redistillé. Toujours à l'abri de l'air, le tube est placé dans l'appareil ayant servi à l'étude des alliages calcium-sodium (fig. 27). La pointe du couple thermoélectrique, dont on a enlevé les disques protecteurs et agitateur, est placé dans l'embouchure du tube. On chauffe en atmosphère inerte jusqu'à 900° C. Juste avant et pendant la fusion on fait le vide dans l'appareil moyennant une pompe puissante. Cette opération a pour but, d'enlever les gaz occlus dans le métal. Après quelques minutes on fait arriver brusquement une surpression d'argon pur. Enfin on plonge le couple sur une profondeur de 5 cm. dans le métal fondu. On laisse refroidir dans l'atmosphère d'argon. Au cours du refroidissement on s'assure que la transformation se produit encore à 450° C.

Avant de procéder au démoulage du cylindre de calcium, on pratique deux trous filetés dans les extrémités du tube. Ces trous sont destinés à la fixation des amenées de courant. Le tube ainsi préparé est placé au tour. On y enlève très régulièrement sa paroi sur une longueur de 9 à 10 cm. Vers la fin de l'opération, il faut avancer très doucement, en évitant tout échauffement. La dernière couche d'acier s'enlève très facilement. Pour éliminer toute trace de fer, on réduit le diamètre d'un 1/2 mm. encore. Le cylindre de calcium obtenu est bien brillant, de couleur argent légèrement doré. On le place immédiatement dans une atmosphère d'argon pur, où il se conserve intact. Nous avons essayé sans succès, de fabriquer un cylindre de diamètre plus faible. Le calcium pur étant assez mou, le barreau se rompt lorsqu'on veut enlever la dernière couche de fer.

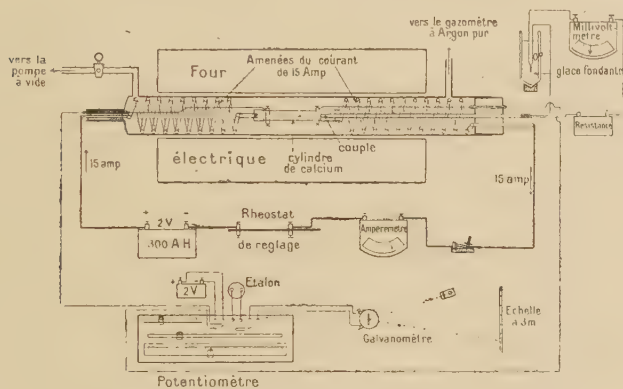
MONTAGE ELECTRIQUE (fig. 37)

Le cylindre de calcium obtenu a une longueur de 10 cm. et un diamètre de 1,245 cm. Sa résistance est de l'ordre de 10^{-5} ohms à la température ordinaire. Pour la mesurer avec une certaine précision dans les conditions imposées, nous y avons fait passer un courant constant de 15 ampères et nous avons déterminé la différence de potentiel entre deux points fixes en fonction de la température.

Le courant de 15 ampères est fourni par une batterie d'accumulateurs de deux volts et d'une capacité de 300 ampères-heures. Après avoir traversé un ampèremètre de précision, il passe par un rhéostat de réglage, constitué par un fil de nichrome. Il est amené au barreau par des fils de cuivre, vissés sur le tube d'acier. Dans les premiers essais, ces fils avaient un diamètre de 6 mm. Ils étaient placés sur une longueur de 2 fois 25 cm. dans le four. Malgré cette précaution on n'arrivait pas à maintenir le cylindre de calcium à une température uniforme. Pour éviter ce grave inconvénient, les gros fils droits étaient remplacés dans la suite par deux spirales, faites de deux fois 2 m. de fil de cuivre de 2 mm. de diamètre (fig. 37). Dans ces conditions, la chaleur perdue par conductibilité dans les amenées de courant est due au rayonnement des parois du four. Par suite du faible diamètre du fil utilisé, le refroidissement à l'eau des joints en caoutchouc peut être supprimé.

Le potentiel est mesuré à une certaine distance des extrémités du cylindre, afin d'éviter les erreurs dues à la densité de courant non uniforme au voisinage des conducteurs. Les prises de potentiel étaient primitivement constituées par des fils de nickel, serrés dans une légère gorge pratiquée à la surface du cylindre. Ce dispositif n'avait pas donné toute satisfaction. Il était remplacé dans la suite par des colliers en acier, portant trois vis coniques assurant un contact parfait (fig. 38). La distance entre les contacts potentiométriques

est de 7,12 cm. La tension entre ces deux points est équilibrée par un potentiomètre de précision. Un déplacement du curseur de 1 mm. sur la graduation correspond à un centième de millivolt. Un galvanomètre sensible permet d'équilibrer le montage potentiométrique et d'interpoler avec certitude le millième de millivolt. Une différence de potentiel



Détermination de la courbe résistivité - température du calcium pur.

Fig. 37.

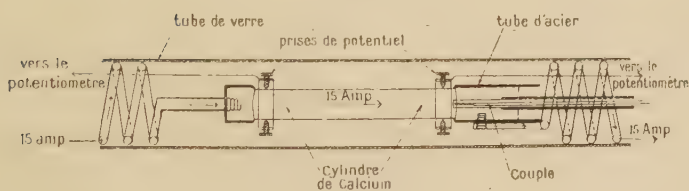


Fig. 38.

d'un centième de millivolt équivaut à une déviation de 30 cm. sur une échelle placée à 3 m.

Le cylindre de calcium équipé est introduit dans un tube de Pyrex d'une longueur de 1 m. et d'un diamètre de 35 mm. Ce tube est fermé par des bouchons en caoutchouc, livrant passage au couple et aux conducteurs électriques. Deux tubulures latérales le relie à une pompe à vide et au gazomètre

d'argon pur (fig. 37). L'ensemble est placé dans un four électrique d'une longueur de 60 cm. Afin d'uniformiser au mieux la température, ce four est garni intérieurement d'un tube en aluminium, entourant de près le tube de verre.

CONDUITE D'UNE MESURE

Dès qu'on a placé le cylindre dans le tube de verre, préalablement rempli d'argon, on s'assure de l'étanchéité de l'appareil en faisant le vide. On purge plusieurs fois avec de l'argon pur et enfin on réalise une légère surpression de ce gaz dans l'appareil. On élève petit à petit la température du four. Malheureusement une petite force électromotrice parasite apparaît entre les extrémités du cylindre. Malgré toutes les précautions, nous n'avons pu la supprimer. Elle croît lentement avec la température et atteint une valeur de deux dixièmes de millivolt vers 600° C. Il est probable qu'elle est d'origine thermoélectrique, accusant une légère différence de température entre les deux bouts du cylindre. Pour l'éliminer, on mesure alternativement, en notant chaque fois la température et le temps, la force électromotrice parasite et la différence de potentiel lorsque le cylindre est traversé par le courant de 15 ampères. Par interpolation on obtient la valeur de la force électromotrice parasite à la température de cette dernière mesure. Pratiquement cette force électromotrice varie de quelques millièmes de millivolt seulement entre deux déterminations consécutives. Les interpolations se font donc avec une assez grande précision.

RÉSULTATS OBTENUS

Nous avons effectué plusieurs séries de mesures avec le cylindre de calcium. Les résultats relatifs à une série sont consignés dans le tableau n° 12. A partir des chiffres de ce tableau nous avons tracé la courbe résistivité-température

TABLEAU XII

Température ° C.	f. é. m. parasite interpolée	Différence de potentiel brute pour $i = 15$ amp.	Produit $i \cdot r = 15.000 \cdot r$ en millivolts	Résistivité ρ
13	0,000	0,381	0,381	0,434.10 ⁻⁵
80	— 0,007	0,468	0,475	0,541
90	— 0,002	0,486	0,488	0,556
100	0,000	0,504	0,504	0,575
116	+ 0,002	0,535	0,533	0,608
128	0,009	0,560	0,551	0,628
140	0,011	0,584	0,573	0,653
168	0,027	0,657	0,630	0,718
183	0,030	0,697	0,667	0,760
196	0,039	0,742	0,703	0,801
209	0,046	0,791	0,745	0,849
346	0,146	1,368	1,222	1,393
356	0,152	1,428	1,276	1,455
382	0,164	1,572	1,408	1,605
396	0,174	1,652	1,478	1,658
417	0,190	1,771	1,581	1,802
428	0,202	1,865	1,663	1,896
442	0,152	1,864	1,712	1,951
452	0,094	1,806	1,712	1,951
465	0,100	1,825	1,725	1,966
477	0,105	1,848	1,743	1,987
488	0,111	1,860	1,749	1,994
496	0,118	1,878	1,760	2,006
507	0,123	1,898	1,775	2,024
522	0,130	1,919	1,789	2,039
539	0,138	1,944	1,806	2,059
553	0,144	1,967	1,823	2,078
567	0,151	1,992	1,841	2,099
578	0,162	2,011	1,849	2,108
592	0,182	2,038	1,856	2,116

du calcium pur, reproduite dans la figure 39. On voit qu'à 450° C. environ, cette courbe change brusquement de direction. Une zone de trouble s'étend de 440° à 452° C., montrant que le barreau ne se transforme pas instantanément sur toute sa longueur. Selon toute vraisemblance cette zone est due aux faibles différences de températures existant entre les extrémités du cylindre. Sur la courbe résistivité-température, nous avons mesuré les pentes à différentes températures. Les résultats sont consignés dans le tableau n° 13.

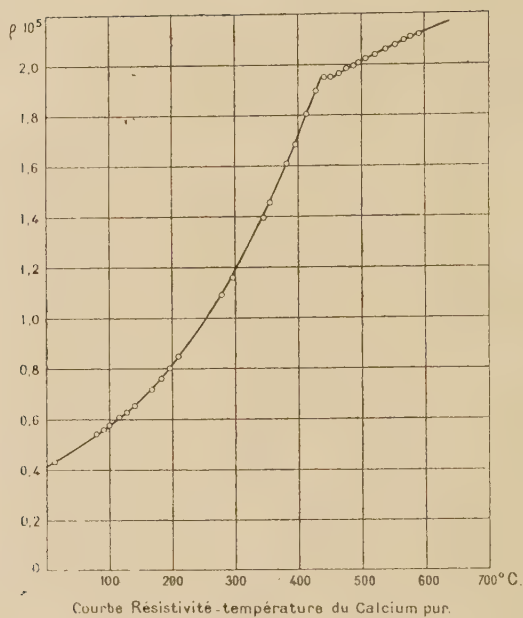


Fig. 39.

TABLEAU XIII

*Pentes $\frac{d\rho}{dT}$ de la courbe
résistivité-température du calcium pur.*

Températures ° C.	Pentes $\frac{d\rho}{dT}$
0	1,45 · 10 ⁻⁸
100	1,91
200	2,91
300	4,32
400	6,48
438	7,30
454	1,40
500	1,25
600	1,04

Les chiffres de ce tableau nous ont permis de tracer la courbe des pentes $\frac{d\rho}{dT}$ en fonction de la température (fig. 40). On constate qu'à 450° C. il y a une discontinuité qui caractérise la transformation. En plus les pentes croissantes à des températures inférieures à 450° C. deviennent décroissantes à des températures supérieures à 450° C.

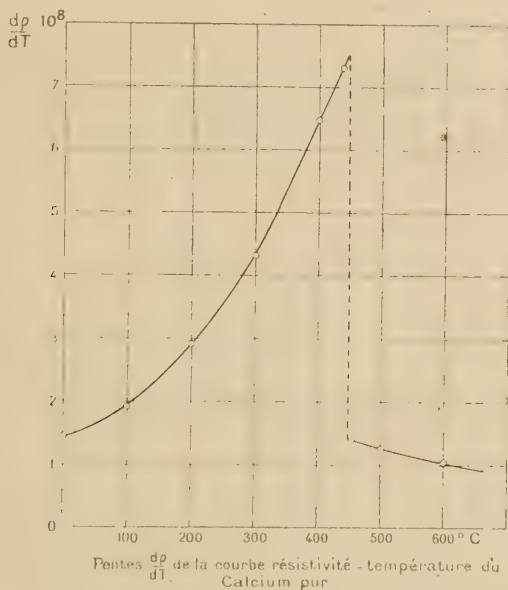


Fig. 40.

Voici les constantes électriques du calcium que nous avons pu déduire de nos mesures :

$$\begin{aligned} \text{Conductibilité spécifique } \frac{1}{\rho} &= 2,40 \cdot 10^5 \text{ à } 0^\circ \text{ C.} \\ &= 2,27 \cdot 10^5 \text{ à } 18^\circ \text{ C.} \end{aligned}$$

$$\alpha_{0,100} = \frac{R_{100} - R_0}{100 \cdot R_0} = 0,00414.$$

**VARIATION DE LA FORCE THERMOÉLECTRIQUE
D'UN COUPLE FER-CALCIUM-FER EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE**

La deuxième colonne du tableau n° 12 montre que la force électromotrice parasite présente une variation brusque aux environs de 450° C. Nous avons tracé la courbe, donnant

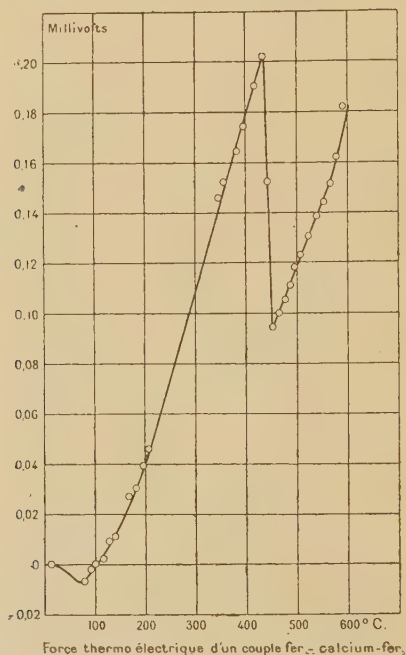


Fig. 41.

cette force électromotrice en fonction de la température (fig. 41). On constate qu'il y a une décroissance rapide entre 440 et 452° C.

L'explication de ce phénomène nous paraît simple :

La force électromotrice parasite est d'origine thermique et provient d'une légère différence de température entre les extrémités du cylindre. Cette différence augmente lentement

avec la température et produit une force électromotrice croissante. Aux environs de 450° C., l'élément thermoélectrique fer-calcium α -fer se transforme dans l'élément fer-calcium β -fer, qui pour la même différence de température donne une force électromotrice beaucoup plus faible, mais de nouveau croissante avec la température. Ce phénomène, considéré tout d'abord comme gênant, vient donc confirmer d'une façon heureuse l'existence de deux variétés allotropiques du calcium.

Il est bien entendu que les valeurs de la force électromotrice observées, ainsi que les pentes de la courbe (fig. 41) sont essentiellement variables d'une expérience à l'autre. Dans nos conditions de travail ces grandeurs dépendent surtout de la vitesse de chauffe.

ESSAIS DE TREMPÉ DU CALCIUM β

Lors des premières mesures de résistance, les prises de potentiel étaient constituées par des fils de nickel serrés fortement dans des gorges légères, taillées dans la surface du cylindre. Ce dispositif assure un contact parfait lorsque la température monte. Il en est de même à la descente tant qu'on se trouve à des températures supérieures à 450° C. Les points expérimentaux se placent exactement sur la courbe obtenue à la montée. Mais lorsqu'en descendant on dépasse 450° C., le contact se rompt. Si par contre en chauffant on reste en dessous de cette température, on peut revenir en arrière sans dérangement aucun. Nous avons répété plusieurs fois cette expérience et nous avons toujours obtenu le même résultat. Nous en avons conclu que la transformation du calcium β en calcium α doit se faire avec contraction (Jusqu'à présent nous n'avons pas encore pu vérifier cette supposition par des mesures de dilatation).

Nous avons alors essayé de conserver la forme β à la température ordinaire. Pour cela un cylindre de calcium pur

d'une hauteur de 1,5 cm. et d'un diamètre de 1,2 cm. est placé dans un creuset d'acier fermé. On le chauffe à 500° C. dans une atmosphère d'argon. Lorsque cette température est atteinte, on transporte le creuset dans l'eau froide. Après polissage on mesure la densité du cylindre de calcium et on la compare à celle qu'il avait avant la trempe. Dans une expérience suivante, on effectue un recuit. On détermine de nouveau la densité. Toutes les mesures sont effectuées dans du benzène pur à 17°2 C. Sa densité est trouvée dans un essai préliminaire. On a : $d : C^6H^6$ $17,2/4^0 = 0,8809$. Les résultats sont réunis dans le tableau n° 14.

TABLEAU XIV

Conditions expérimentales	d Ca 17,2/4 ° C.
Avant l'expérience	1,5395
Après une première trempe	1,5395
Après un premier recuit	1,5399
Après une deuxième trempe	1,5406
Après un deuxième recuit	1,5402
Après une troisième trempe	1,5407
Après un troisième recuit	1,5401
Moyenne	$1,5400 \pm 0,0007$

On voit que la variation de la densité d'une opération à l'autre est uniquement due aux erreurs expérimentales. Si l'on admet le bien fondé de nos conclusions précédentes, ces expériences prouvent que nous n'avons pas réussi à conserver la forme β jusqu'à la température ordinaire.

TRAVAUX ANTÉRIEURS

1° *Absorption de l'azote par le calcium.* — Lors de l'étude de l'action de l'azote sur le calcium solide A. Sieverts et R. Brandt (32) ont pu constater que la vitesse de la réac-

tion $3 \text{ Ca} + \text{N}^2 = \text{N}^2\text{Ca}^3$ présente un maximum prononcé à 440° C.

« Le calcium actif réagit avec l'azote dès 300° C. La chaleur dégagée fait croître la température et avec cela la vitesse d'absorption jusqu'à ce que le métal ait atteint une température de 440° C. A partir de là, une nouvelle augmentation de la température fait diminuer la vitesse de réaction, qui devient nulle à partir de 660° C. Les mêmes phénomènes sont observés, si l'on chauffe du calcium vers 800° C. et qu'on le laisse refroidir dans une atmosphère d'azote. Dès 655° C. , l'absorption du gaz commence; au cours du refroidissement, la vitesse croît et atteint sa valeur maximum à 440° C. environ... Nous avons supposé que l'attitude singulière du calcium soit due à la présence de formes allotropiques, mais l'étude de quelques courbes de refroidissement n'a pas montré l'existence de transformations polymorphiques ».

Une controverse récente entre Antropoff, Franck et Borda (35) a montré que le mécanisme de cette réaction n'est pas encore très bien connu. Néanmoins ces chercheurs reconnaissent que le maximum de la vitesse de réaction à 440° C. peut s'expliquer par une transformation du calcium à cette même température (Nous avons vu que la température de transformation s'abaisse pour un métal impur comme celui utilisé par Sieverts et Brandt). L'existence de cette vitesse maximum confirme donc les résultats que nous avons obtenus.

2° *Chaleur spécifique du calcium.* — La chaleur spécifique du calcium a été mesurée récemment par Zalesinski et Zúliniski (36). Ces auteurs ont opéré par la méthode des mélanges : Une quinzaine de grammes de calcium sont placés dans un creuset d'acier fermé. Après l'avoir porté à la température voulue, il est introduit dans un calorimètre approprié. Dans ces conditions, ces savants ont pu constater que la chaleur spécifique moyenne diminue, lorsqu'on dépasse 780° C. Ils en ont conclu qu'à cette température

le calcium se transforme en une variété allotropique β , de chaleur spécifique inférieure à celle du calcium ordinaire α .

Dans le tableau n° 15 nous reproduisons les résultats de leurs mesures.

TABLEAU XV

*Chaleur spécifique moyenne du calcium
d'après Zalesinski et Zulinski.*

Températures ° C.	Chaleur spécifique moyenne
20-304	0,1610
20-504	0,1764
22-568	0,1768
20-697	0,1887
20-755	0,1927
21-770	0,1913
22-785	0,1900 (transformation)
22-800	0,1724 (calcium β)

A première vue on peut remarquer que les conclusions de Zalesinski et Zulinski ne se basent que sur une seule mesure : celle à 800° C.

En effet, on doit admettre que la méthode utilisée, faisant intervenir un poids de fer du même ordre ou supérieur à celui du calcium, ne peut donner des résultats bien précis. La différence entre les chiffres à 770 et 785° C. est certainement de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. La preuve en est fournie par les mesures à 504 et 568° C. D'autre part on sait que le fer lui-même se transforme juste à 780° C. en fer β , dont la chaleur spécifique est notablement inférieure à celle du fer α . Dans ces conditions, la conclusion relative à une transformation du calcium à 780° C. peut paraître discutable. Les nombreuses courbes de refroidissement que nous avons obtenues soit avec du calcium fondant

à 810° C. (comme celui de Zalesinski et Zulinski), soit avec du calcium pur, n'ont d'ailleurs jamais montré la moindre irrégularité à 780° C.

CHALEUR DE FUSION ET CHALEUR DE TRANSFORMATION DU CALCIUM

Ayant enregistré un grand nombre de courbes de refroidissement de calcium pur et de mélanges calcium-sodium, il nous a paru intéressant, d'établir l'ordre de grandeur de la chaleur de fusion et de transformation du calcium pur.

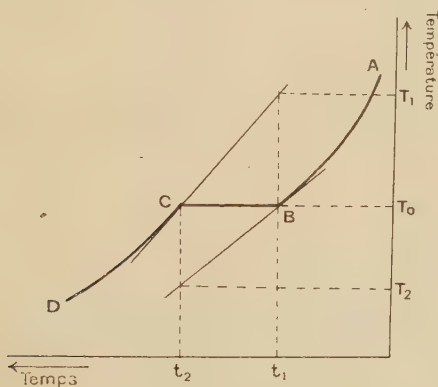


Fig. 42.

Méthode. — Soit une courbe de refroidissement ABCD d'un corps pur fondu (fig. 42). De A en B, on est dans le domaine du liquide; de B en C, palier de solidification à la température T_0 ; de C en D, refroidissement du corps solidifié. Soient m la masse du corps, f la chaleur de fusion rapportée à 1 g. De B en C, $f.m$ calories vont se dégager. Cette quantité de chaleur chauffe le corps. Si la solidification ne se faisait pas à température constante, cet échauffement produirait une élévation de température de $T_1 - T_0$ ou de $T_0 - T_2$ degrés, suivant qu'on se place dans les conditions de refroidissement

du point B (corps liquide) ou du point C (corps solide). Pratiquement, ces conditions changent progressivement de B en C. On peut donc admettre que l'élévation de température serait égale à $\frac{T_1 - T_2}{2}$, ce que l'on peut écrire :

$$\frac{T_1 - T_2}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{dT}{dt} (C) + \frac{dT}{dt} (B) \right) \cdot (t_2 - t_1) \quad \text{ou encore :}$$

$$\frac{T_1 - T_2}{2} = \frac{dT}{dt} \cdot (t_2 - t_1) \quad \text{en appelant :}$$

$\frac{dT}{dt} (C)$ et $\frac{dT}{dt} (B)$ les pentes de la courbe en C et B,

$\frac{dT}{dt}$ la pente moyenne fictive entre B et C;

$(t_2 - t_1)$ la durée du palier de solidification.

Si l'on connaît les chaleurs spécifiques du corps (soit c) et de son enveloppe (soit c_1) à la température T_0 et leurs masses respectives m et m_1 , on peut écrire l'équation calorimétrique suivante :

$$f \cdot m = \frac{dT}{dt} (t_2 - t_1) \cdot (m \cdot c + m_1 \cdot c_1) \quad \text{qui permet de}$$

calculer f . La valeur trouvée par cette méthode n'est évidemment qu'une valeur approchée pour les raisons suivantes :

1° La masse de l'enveloppe m_1 est celle qui est échauffée pendant la solidification. *A priori* on ne connaît pas sa grandeur exacte. On sait qu'elle est certainement supérieure à celle effectivement touchée par le corps fondu.

2° On admet que la chaleur spécifique moyenne du corps en voie de solidification est égale à la moyenne des chaleurs spécifiques du liquide et du solide.

APPLICATION

On peut calculer une valeur approchée de la masse m_1 de l'enveloppe. Il est préférable de la déterminer avec un corps à chaleur de fusion connue. Dans le cas qui nous occupe, nous

nous sommes servi de la courbe de solidification du sodium pur (n° 19, tableau n° 9).

Les mesures sur cette courbe donnent :

$$\frac{dT}{dt} = 0,112; t_2 - t_1 = 400 \text{ secondes}; m = 19,86 \text{ g.}$$

En prenant $c = 0,325$; $c_1 = c_{Fe} = 0,115$ et $f_{Na} = 27 \text{ cal/g.}$ on obtient l'équation suivante :

$$27.19,86 = 0,112.400 (19,86.0.325 + 0,115.m_1),$$

d'où l'on tire : $m_1 = 48 \text{ g. de fer.}$

Ce résultat concorde avec les données expérimentales. Le tube de fer, contenant le sodium a un diamètre intérieur de 33 mm. et possède une paroi d'une épaisseur de 1 mm. Le poids du fond est de 8 g.

Poids de la hauteur mouillée par 20 gr. de sodium = 20 gr.; poids du couple et du disque agitateur plongeant dans le sodium = 5 g.

Poids total de fer touché par le sodium = 33 g.

Il faut y ajouter un certain poids (fictif) pour tenir compte des pertes de chaleur par conductibilité et rayonnement du tube. Un calcul approché montre, que cette masse est de l'ordre de 20 g. La masse m_1 ainsi calculé serait donc de 53 g. L'accord avec le chiffre expérimental est satisfaisant. Nous avons d'ailleurs contrôlé la valeur de m_1 en calculant la chaleur de fusion du sodium à partir de courbes de solidification d'alliages calcium-sodium.

Ainsi la courbe n° 21 (tableau n° 9) se rapportant à un mélange de 19,86 g. de sodium avec 7,10 g. de calcium donne : $f_{Na} = 29 \text{ cal./g.}$ Un calcul analogue, appliqué à la courbe n° 9 (mélange de 4,56 g. de sodium avec 37,3 g. de calcium donne : $f_{Na} = 25 \text{ cal./g.}$

La concordance est assez bonne.

Connaissant ainsi la valeur de la masse de fer $m_1 = 48 \text{ g.}$, le même mode de calcul est appliqué pour déterminer une

valeur approchée de la chaleur de fusion du calcium. Au cours de ce calcul, m_1 est encore prise égale à 48 g. On sait qu'à haute température, dans des conditions de refroidissement analogues à celles de notre appareil, les pertes par conductibilité et rayonnement diminuent légèrement; m_1 devrait donc diminuer également. D'autre part, la hauteur de tube mouillée est en général supérieure à la hauteur d'étalement; m_1 devrait augmenter en conséquence. Nous admettons que ces deux variations se compensent.

CHALEUR DE FUSION DU CALCIUM

Les résultats du calcul, appliqué à plusieurs courbes de solidification montrent que la chaleur de fusion du calcium est de l'ordre de 40 cal./g.

CHALEUR DE TRANSFORMATION DU CALCIUM

Un calcul identique est appliqué d'abord à des courbes de solidification de calcium pur, ensuite à des courbes d'alliages calcium-sodium.

1° *Solidification de calcium pur.* — a) Courbe 12 (tableau 9). On trouve :

$$\text{Chaleur de transformation} = 6,7 \text{ cal./g.}$$

b) Courbe reproduite dans la figure 35. On a :

$$\text{Chaleur de transformation} = 6,9 \text{ cal./g.}$$

2° *Solidification d'alliages calcium-sodium.* — a) Courbe n° 5 (tableau 11). On a :

$$\text{Chaleur de transformation} = 7,0 \text{ cal./g.}$$

b) Courbe 9 (tableau 11). On a :

$$\text{Chaleur de transformation} = 7,3 \text{ cal./g.}$$

Ces résultats montrent que la chaleur de transformation du calcium est de l'ordre de 7 cal./g.

Au cours de leurs mesures calorimétriques, Zalesinski et Zulinski ont également déterminé la chaleur de fusion du calcium. Ils trouvent :

$$f_{\text{Ca}} = 78,5 \text{ cal./g.}$$

S'il est vrai que ce chiffre a été obtenu à l'aide d'une méthode directe, nous estimons pourtant que l'erreur sur notre valeur de 40 cal./g. ne peut dépasser 25 o/o. Des recherches seront entreprises pour élucider cette question.

CHAPITRE IV

TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DU BARYUM A L'ÉTAT SOLIDE

Le calcium existant en deux variétés allotropiques, on pouvait s'attendre qu'il en serait de même pour les métaux les plus voisins, le strontium et le baryum. Une étude du baryum à ce sujet a confirmé ces prévisions.

PRÉPARATION DU BARYUM PUR

Nous avons préparé environ 200 g. de ce métal, en faisant réagir de l'oxyde de baryum sur de l'aluminium (procédé Guntz (37)).

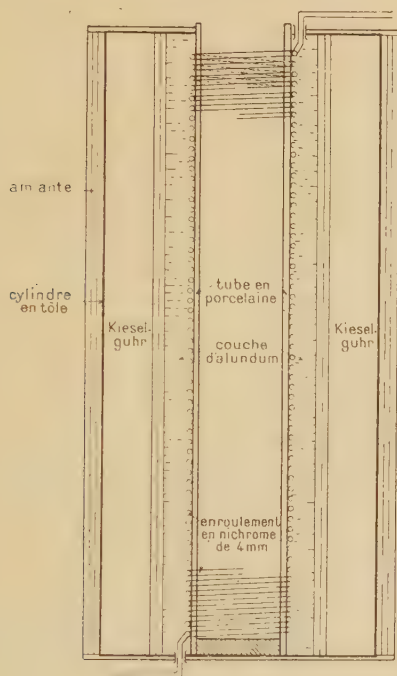
L'oxyde de baryum utilisé, « anhydre purifié Poulenc » a été analysé.

Voici la composition d'un échantillon moyen :

Oxyde de baryum.	96,5 o/o
Oxyde de calcium.	0,2 o/o
Oxyde de strontium	< 0,1 o/o
Sulfure de fer et insoluble	3,2 o/o

100 g. de ce produit sont rapidement pulvérisés. On les mélange avec 10 g. d'aluminium en poudre qu'on place dans un creuset d'acier de 15 cm. de hauteur, de 4 cm. de diamètre et de 0,2 cm. d'épaisseur de paroi. Il est utile de se servir de creusets à paroi épaisse, parce que le mélange réagissant donne un alliage avec l'acier du tube, qui de ce fait devient poreux après quelques opérations. Pour éviter l'attaque du tube de porcelaine, le creuset est placé dans un autre plus

large, d'une hauteur de 40 cm. L'ensemble est introduit dans un tube en porcelaine, d'un diamètre de 6 cm. et d'une longueur de 60 cm., fermé à sa partie inférieure et équipé comme pour une distillation de calcium (voir fig. 30). Si l'on veut obtenir des rendements appréciables, il faut chauffer au



Four à enroulement de nichrome,
permettant de chauffer à 1300°

Fig. 43.

moins à 1200° C. Pratiquement nous avons chauffé pendant 6 à 8 heures à 1300° C. dans un four à enroulement de nichrome. Comme en général, on ne peut guère dépasser 1150° C. avec des enroulements en nichrome, nous croyons utile de donner les caractéristiques de notre four (fig. 43).

Sur un tube en porcelaine d'une longueur de 50 cm. et d'un

diamètre intérieur de 7,5 cm., nous avons bobiné 58 tours d'un fil de nichrome des aciéries d'Imphy de 4 mm. de diamètre.

L'enroulement arrive jusqu'à 2 cm. des bords du tube et a une longueur de 15 m. environ. Ce travail ne peut être fait à la main : On enroule au tour la longueur de fil voulue sur un tube d'acier de diamètre plus faible. Le bobinage terminé, le diamètre de la spirale rigide obtenue doit être légèrement inférieur à celui du tube de porcelaine. L'élasticité du fil permet de glisser la spirale sur ce tube, où elle reste en place d'elle-même. Pour l'isoler, on l'entoure d'une couche d'alundum de 2 à 3 cm. d'épaisseur. Ce ciment, bon calorifuge, évite le déplacement du fil pendant la chauffe. On laisse durcir pendant plusieurs jours. Le tube garni est alors enroulé dans un carton d'amiante de 4 mm. d'épaisseur, mouillé à l'eau. Le cylindre obtenu, d'un diamètre de 14 cm., est placé au centre d'un cylindre en tôle, d'un diamètre de 22 cm. La couronne circulaire est bourrée avec du Kieselguhr. On ferme par des plaques en fer, livrant passage aux amenées de courant et au tube de porcelaine, dont une extrémité est bouchée par du ciment. Tout le cylindre est encore enveloppé dans quelques couches de carton d'amiante mouillé. On sèche pendant 48 heures par un courant faible. Le four définitif est très robuste ; le manteau de ciment évite une usure trop rapide du filament. Le premier four que nous avons construit a vécu plus que 200 heures à la température de 1300° C.

La préparation du baryum est alors très simple : Le tube de porcelaine placé dans le four, est relié à une trompe à vide à vapeur de mercure, précédée d'une grosse pompe à huile. Dès que la température de 1300° C. est atteinte, on laisse fonctionner l'ensemble pendant 6 à 8 heures. Après ce temps, le courant de chauffe est coupé. Pendant le refroidissement, le tube reste relié à la pompe à vide.

Suivant les indications de M. Guntz (38), on fait rentrer

du gaz carbonique sec, on retire le distillat qu'on conserve dans la même atmosphère inerte. Or nous avons remarqué qu'au moment de l'arrivée de ce gaz dans le tube, il se produit toujours un échauffement notable, indiquant une réaction entre le baryum et le gaz carbonique. Pour élucider cette question, nous avons fait l'expérience suivante :

En fin d'opération, on laisse pénétrer de l'argon pur dans l'appareil. Aucun échauffement ne peut être constaté. Tout en faisant arriver un fort courant de ce gaz, on retire le tube froid portant le distillat et on le place rapidement dans un récipient, placé à côté de l'embouchure du tube et rempli de gaz carbonique sec. Comme les deux gaz débordent, le transvasement se fait pratiquement à l'abri de l'air. A l'instant où le baryum pénètre dans le gaz carbonique, il devient incandescent pendant quelques secondes, mais ne se consume pas entièrement. En regardant de plus près, on constate que seule une couche superficielle a réagi. Elle possède un aspect noirâtre et semble être constituée par du carbure de baryum. Sur nos indications, M. Remy-Genet (39) a entrepris une étude détaillée de cette réaction. Ses résultats confirment pleinement nos observations. On doit en conclure que le baryum recueilli et conservé dans le gaz carbonique n'est plus du baryum pur. On peut d'ailleurs le manipuler à l'air, tandis que le métal intact, recueilli dans l'argon, s'enflamme immédiatement. Si l'on désire travailler avec du baryum rigoureusement pur, on doit éviter de le mettre en contact avec un gaz autre que l'argon.

TEMPÉRATURE DE FUSION DU BARYUM PUR

Les observations précédentes nous ont fait penser, que la température de fusion du baryum vraiment pur doit différer notablement des chiffres connus. Guntz (40) lui attribue une température de fusion de 850° C., tandis qu'un travail récent de Hartmann et May (33) fixe ce point à 658° C. Ces savants

indiquent que leur baryum titrait 0,6 o/o d'azote. Si l'on calcule en azoture de baryum N^2Ba^3 , on trouve que le métal contenait 10 o/o de ce corps. Il était donc très impur. En plus la méthode employée par ces auteurs nous paraît défectueuse : Elle consiste à observer l'immersion d'une pointe d'acier chargée dans le métal en voie de fondre. La température d'immersion subit une petite correction, dont l'ordre de grandeur est déterminé par étalonnage avec le point de fusion du calcium redistillé (trouvé égal à 810° C.) et avec celui du magnésium. Il semble évident que cette méthode ne peut donner la précision de 1° C., indiquée par les auteurs. De même on comprend qu'un métal contenant 10 o/o d'azoture ne peut présenter un palier de solidification net.

Nous avons effectué la détermination du point de fusion dans l'appareil, qui nous a servi à l'étude des alliages calcium-sodium (fig. 27). Une modification y a été apportée. Le couple de nichrome a été remplacé par un élément en chromel-alumel plus robuste et possédant une caractéristique presque linéaire. L'étalonnage est fait par les mêmes points fixes que pour le couple précédent.

Au cours des premiers essais, nous avons mesuré le point de fusion de différents échantillons de baryum, ayant séjourné dans une atmosphère de gaz carbonique. Les courbes enregistrées ont montré que ce métal possède une chaleur de fusion très petite, donnant des paliers de solidification peu nets. De plus la température de fusion est excessivement variable et oscille entre 680 et 700° C. Nous en avons conclu que les produits de la réaction entre le baryum et le gaz carbonique modifient notablement son point de fusion. Il fallait donc trouver un mode opératoire, évitant de manipuler le baryum dans un gaz autre que l'argon.

Après quelques échecs, la méthode suivante a permis de tourner la difficulté :

Le baryum préparé comme nous venons de le décrire est impur. Il contient des traces de métaux alcalins, de l'oxyde,

de l'azoture et du carbure. On le purifie comme le calcium par une double distillation fractionnée dans le vide. Or nous avons remarqué que le résidu de distillation de la fraction moyenne forme une couche bien adhérente au fond du creuset. C'est cette observation, qui nous a permis de transvaser du baryum pur de l'appareil de distillation dans l'appareil de mesure, sans qu'il sorte d'une atmosphère d'argon.

Pour cela, nous nous sommes servi de deux creusets d'acier, d'une longueur de 20 cm. et d'un diamètre de 35 et 38 mm. L'épaisseur de paroi étant de 1,5 mm., les deux tubes peuvent s'emboîter très exactement l'un dans l'autre, en formant un joint pratiquement étanche. La deuxième distillation de la fraction moyenne étant terminée, l'appareil est rempli d'argon pur. Tout en faisant arriver ce gaz, on retire lentement le tube froid, portant le baryum distillé. Lorsqu'il arrive à 10 cm. de l'embouchure, on renforce le courant d'argon et on détache le distillat avec une pointe d'acier. Il tombe au fond du creuset. On remarque d'ailleurs que le métal est bien brillant. Le tube froid est enlevé. Le deuxième creuset, rempli au préalable d'argon pur, est alors renversé sur le tube de distillation. On l'emboîte sur celui, contenant le baryum. Maintenant on peut sortir l'ensemble des deux sans aucun inconvénient. On effectue un renversement, de façon à faire tomber le baryum dans le creuset propre. Ce renversement est en même temps un contrôle très précieux de la réussite de l'opération. En effet, si par hasard une trace d'air est rentrée, les tubes s'échauffent. Dans ce cas, on recommence la distillation. Dans le cas favorable, on place les creusets embottés dans le tube de l'appareil de mesure, préalablement rempli d'argon, et on retire le creuset supérieur. En éclairant le fond, on constate qu'aucune trace du résidu de distillation n'est tombée sur le métal. Tout en faisant arriver de l'argon, on ferme le tube de porcelaine par le bouchon portant le couple thermoélectrique. On relie à la

pompe et on fait rapidement le vide. On purge plusieurs fois par de l'argon et enfin on réalise une légère surpression de ce gaz dans l'appareil, qui reste en communication avec le gazomètre. Pour la mesure proprement dite, on procède par enregistrement photographique et lecture directe comme dans le cas du calcium. Si l'opération de transvasement a parfaitement réussi, on trouve que la température de solidification du baryum est de 710° C. Il subsiste une incertitude de 2° C. On a donc :

Point de fusion du baryum pur = $710 \pm 2^{\circ}$ C.

Nous avons constaté que des traces d'impuretés occasionnent un abaissement notable de la température de fusion. Ainsi un échauffement à peine perceptible au moment du transvasement se traduit par un abaissement du point de fusion d'une dizaine de degrés.

CHALEUR DE FUSION DU BARYUM

Les paliers peu prononcés, obtenus même en opérant sur des grandes quantités de métal, indiquent que la chaleur de fusion du baryum doit être passablement plus petite que celle du calcium. Comme pour ce métal, une valeur approchée peut être facilement déduite des mesures effectuées sur les courbes enregistrées. L'appareil étant identiquement celui qui a servi pour le calcium, la masse de fer apparente à mettre en équation est encore de 48 g. On a donc l'équation calorimétrique suivante :

$$f.m_{Ba} = \frac{dT}{dt} (t_2 - t_1) (48.c_{Fe} + m_{Ba}.c_{Ba})$$

dans laquelle m_{Ba} est la masse de baryum, c_{Fe} et c_{Ba} les chaleurs spécifiques vraies du fer et du baryum à 710° C. ; $\frac{dT}{dt}$ est la pente moyenne de la courbe de solidification à

cette température et $t_2 - t_1$ la durée du palier de solidification (voir fig. 42). La chaleur spécifique du baryum c_{Ba} n'est pas connue aux températures élevées. A température ordinaire, elle est égale à 0,07 environ ; nous la prendrons égale à 0,08 à la fusion, cette incertitude n'ayant que peu d'influence sur le résultat.

Dans ces conditions, des mesures sur trois courbes de solidification différentes donnent pour la chaleur de fusion des valeurs respectivement égales à 5,3 ; 6,2 et 5,8 cal./g.

La chaleur de fusion du baryum est donc de l'ordre de 6 calories/g. Plusieurs courbes de refroidissement enregistrées présentent un palier minuscule aux environs de 370° C. Il correspond à la transformation cherchée. Par analogie avec le calcium, on peut admettre que la chaleur de transformation soit à peu près le cinquième de la chaleur de fusion. Un calcul simple montre que dans nos conditions de travail, 35 g. de baryum donnent un palier d'une durée de 8 à 10 secondes, ce qui correspond à un avancement du cylindre de l'enregistreur de 0,7 mm. On conçoit qu'un tel effet soit difficilement visible. Néanmoins nous avons obtenu sur quelques courbes des paliers très nets d'une longueur de 0,5 mm.

VARIATION DE LA RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE DU BARYUM EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Les résultats précédents pouvant être considérés comme peu concluants, nous avons vérifié l'existence de la transformation par des mesures de résistivité.

Comme pour le calcium, il fallait d'abord se procurer un cylindre de baryum pur. La même méthode fut employée avec succès. Le baryum ne devant pas sortir d'une atmosphère d'argon, il était nécessaire de prendre des précautions spéciales. Voici comment nous avons opéré :

Un cylindre de baryum de même taille que celui de

calcium pesant plus de 50 g., la coulée est effectuée en deux opérations. Une trentaine de grammes de baryum sont redistillés dans le creuset de 38 mm. de diamètre. On réalise le transvasement dans le creuset propre de 35 mm. de diamètre. Un deuxième transvasement est alors effectué dans le tube de coulée : c'est un tube d'acier, d'un diamètre intérieur de 13 mm., muni d'un entonnoir cylindrique s'emboîtant dans le creuset de 35 mm. Si le renversement s'est fait sans échauffement, on place l'ensemble dans un grand tube de porcelaine, en communication avec une pompe. On chauffe à 800° C, tout en faisant le vide. Après quelques minutes, on fait arriver de l'argon pur, puis on laisse refroidir. On sort les deux tubes et on les sépare dans une atmosphère d'argon, où l'on conserve le tube de coulée.

On recommence l'opération. Ayant transvasé avec succès une nouvelle quantité de baryum distillé, on le transporte comme précédemment dans l'entonnoir du tube de coulée. L'ensemble étant placé dans l'atmosphère d'argon du tube de porcelaine, on retire le creuset et on ferme le tube par un bouchon, livrant passage au couple thermoélectrique. On opère comme précédemment. Le métal étant fondu, on y plonge le couple sur une profondeur de 5 cm. On laisse refroidir très lentement et on vérifie que le point de fusion du baryum n'a pas varié. Quand tout est bien froid, on sort le tube et on coupe l'entonnoir à la scié. Comme pour le calcium, deux trous filetés, destinés à la fixation des amenées de courant, sont pratiqués dans le tube (fig. 38). Ainsi préparé, il est placé au tour, où l'on amincit sa paroi, en évitant tout échauffement. Le baryum étant un métal beaucoup plus mou que le calcium, il serait imprudent d'enlever ainsi toute la paroi. En arrivant vers la fin de l'opération, on la coupe le long d'une génératrice par un trait de lime. Elle se détache alors d'elle-même. (De cette façon, on obtient une surface de baryum absolument intacte). Malheureusement, le retrait du baryum qui permet cette opération est considé-

nable. Le cylindre que nous avons obtenu présentait une fissure assez profonde le long d'une génératrice. Comme elle était régulière, nous avons pu évaluer sa section qui, pour les calculs de la résistivité, fut déduite de la section totale. Toutes ces manipulations étant nécessairement faites à l'air, le cylindre de baryum, d'abord brillant, se ternit rapidement et se couvre d'une couche verdâtre d'azoture. On le conserve tel quel dans une atmosphère d'argon.

MONTAGE ÉLECTRIQUE

Il est identique à celui utilisé pour le calcium. Le cylindre muni des amenées de courant et des colliers de prises de tension est placé au four. On procède aux mesures comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent. Le baryum ayant une résistivité plus grande que le calcium, le courant constant n'est que de 11 ampères.

RÉSULTATS OBTENUS

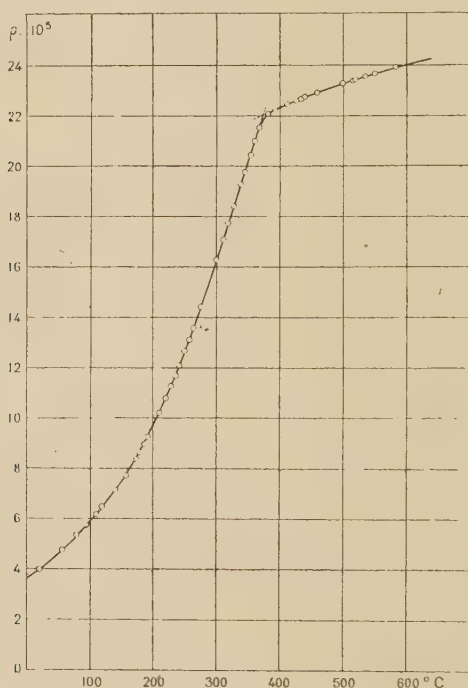
Les caractéristiques du cylindre sont les suivantes :

Longueur entre prises de potentiel. . .	8,00 cm.
Diamètre	1,215 cm.
Section totale	1,160 cm ²
Section de la fissure	0,06 cm ²
Section vraie	1,10 cm ²

Nous tenons largement compte des irrégularités de la fissure, en admettant que l'erreur commise sur la valeur de la section vraie est de 4/100^e. La résistivité ρ est alors connue à 5/100^e près.

Comme dans le cas du calcium, nous avons observé l'apparition d'une force électromotrice parasite, croissante avec la température. Elle est plus importante que précédemment et atteint une valeur de 0,9 mv. vers 600° C. Pourtant l'erreur

sur le résultat n'en est pas accrue, puisque dans les mêmes conditions la tension aux bornes du barreau est de 20 mv. Cette force électromotrice est éliminée par interpolation comme pour le calcium. Les résultats relatifs à une série de mesures sont réunis dans le tableau n° 16.



Courbe Résistivité - Température du Baryum.

Fig. 44.

Voici les constantes électriques du baryum, déduites des nombres expérimentaux :

$$\begin{aligned} \text{Conductibilité spécifique } \frac{1}{\rho} &= 0,28 : 10^5 \text{ à } 0^\circ \text{ C.} \\ &= 0,25 : 10^5 \text{ à } 18^\circ 5 \text{ C.} \end{aligned}$$

$$\alpha_{0,100} = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{R_{100} - R_0}{100} = 6,1 : 10^{-3} = 0,0061$$

TABLEAU XVI

Tempé- ra- tures ° C.	F. é. m. parasite interpolée	Différence de potentiel brute pour $i = 11$ amp.	Produit $i \cdot r = 11.000 r$ en millivolts	Résistivité
18 5	0	3,345	3,345	3,99.10 ⁻⁵
55	— 0,048	3,758	3,806	4,76
78	0,079	4,376	4,455	5,32
94	0,114	4,700	4,814	5,74
110	0,147	5,034	5,181	6,18
120	0,166	5,257	5,423	6,47
140	0,212	5,750	5,962	7,11
158	0,262	6,187	6,449	7,70
174	0,307	6,696	7,003	8,36
180	0,322	6,904	7,226	8,62
187	0,349	7,155	7,504	8,95
192	0,372	7,364	7,736	9,23
210	0,435	8,101	8,536	10,2
220	0,468	8,552	9,020	10,8
230	0,498	9,014	9,512	11,4
236	0,512	9,266	9,778	11,7
242	0,527	9,533	10,060	12,0
251	0,547	10,036	10,583	12,6
258	0,579	10,378	10,957	13,1
266	0,598	10,746	11,344	13,5
277	0,638	11,427	12,065	14,4
302	0,721	12,900	13,621	16,3
312	0,764	13,546	14,310	17,1
320	0,795	14,037	14,832	17,7
328	0,840	14,576	15,416	18,4
340	0,873	15,238	16,111	19,2
346	0,894	15,647	16,541	19,7
355	0,947	15,747	16,694	20,4
362	0,935	16,654	17,589	21,0
368	0,841	17,176	18,017	21,5
382	0,711	17,741	18,452	22,0
393	0,714	17,939	18,653	22,3
411	0,729	18,089	18,818	22,5
426	0,732	18,202	18,934	22,6
433	0,738	18,258	18,996	22,7
440	0,747	18,309	19,056	22,7
459	0,757	18,442	19,199	22,9
499	0,791	18,687	19,478	23,2
516	0,809	18,752	19,561	23,3
520	0,813	18,811	19,624	23,4
535	0,832	18,920	19,752	23,6
551	0,852	18,996	19,848	23,7
583	0,895	19,132	20,027	23,9

Les chiffres du tableau n° 16 nous ont permis de tracer la courbe résistivité-température du baryum (fig. 44). On voit qu'aux environs de 375° C., cette courbe présente une discontinuité dans la direction de sa tangente. Une zone de transition troublée s'étend de 370 à 385° C. En prolongeant

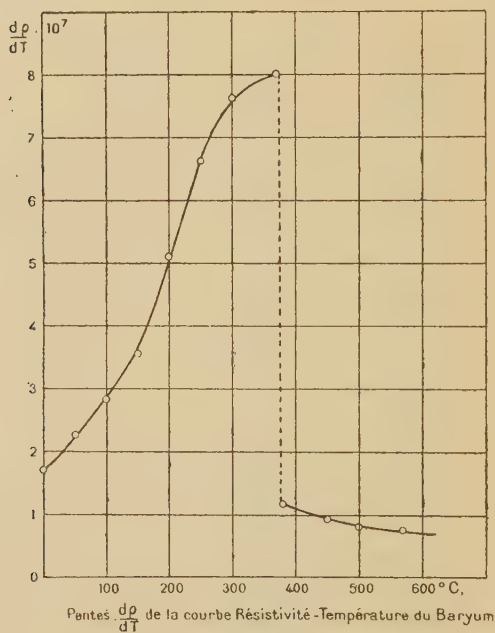


Fig. 45.

les deux brins de courbe, on constate qu'elles se coupent à 375° C., température de transformation. Sur ce graphique, nous avons mesuré les pentes à différentes températures. Les résultats sont consignés dans le tableau n° 17.

TABLEAU XVII

Pentes $\frac{d\rho}{dT}$ de la courbe

résistivité-température du baryum.

Température °C.	Pentes $\frac{d\rho}{dT}$
0	1,70, 10 ⁻⁷
50	2,28
100	2,84
150	3,55
200	5,11
250	6,63
300	7,65
370	8,00
380	1,18
450	0,93
500	0,81
550	0,77

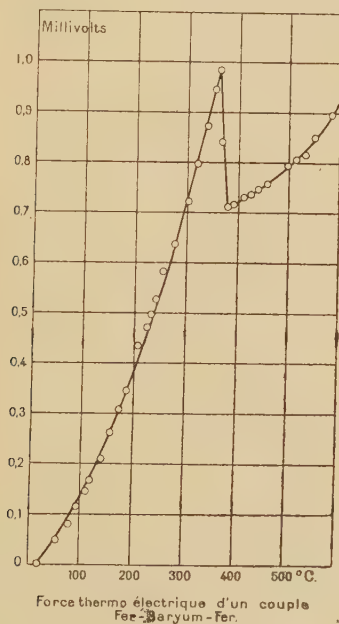


Fig. 46.

A partir de ces chiffres, nous avons tracé la courbe des pentes en fonction de la température (fig. 45). Elle est analogue à celle obtenue pour le calcium.

VARIATION DE LA FORCE THERMOÉLECTRIQUE D'UN COUPLE FER-BARYUM-FER AVEC LA TEMPÉRATURE

La deuxième colonne du tableau n° 16 montre que la force électromotrice parasite présente un abaissement brusque aux environs de 375° C. La courbe de la figure 46 illustre ce phénomène. L'explication que nous avons donnée dans le cas du calcium est encore valable :

La force électromotrice parasite provient d'une légère différence de température entre les extrémités du cylindre. Cette différence augmente avec la température, d'où force électromotrice du couple fer-baryum- α -fer croissante. A 375° C, l'élément thermo-électrique au baryum α se transforme dans l'élément fer-baryum β -fer, qui pour la même différence de température produit une force électromotrice plus faible. Ici encore, les valeurs de la force électromotrice observées ainsi que les pentes de la courbe (fig. 46) sont variables d'une expérience à l'autre. Ces grandeurs dépendent surtout de la vitesse de chauffe.

Il résulte de ce travail que les propriétés électriques du baryum subissent une variation brusque à 375° C. On doit donc admettre que le baryum existe sous deux formes allotropiques :

l'une que nous appelons baryum α , stable en dessous de 375° C. ;

l'autre appelée baryum β , stable entre 375° et 710° C., point de fusion du baryum pur.

On peut remarquer que le rapport de la température absolue de transformation à la température de fusion est

pratiquement le même pour le calcium et le baryum. En effet, on a :

$$\frac{\text{température de transform. (}^{\circ}\text{K.)}}{\text{température de fusion (}^{\circ}\text{K.)}} = \frac{723}{1\,123} = 0,645 \text{ p. le calcium}$$

$$= \frac{648}{983} = 0,66 \text{ p. le baryum}$$

DENSITÉ DU BARYUM COULÉ

Après avoir terminé les mesures de conductibilité, nous avons coupé le cylindre de baryum en plusieurs morceaux. Nous avons constaté qu'il était bien homogène. En comparant les sections vraies des différents tronçons, nous avons vérifié que la section moyenne est bien celle que nous avons calculée (soit 1,10 cm²) et que l'erreur commise est inférieure à 4/100°.

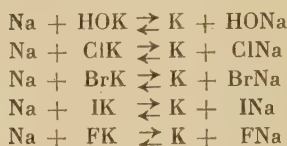
A cette occasion, nous avons déterminé la densité des différents morceaux du cylindre de baryum dans l'essence de pétrole. On trouve en moyenne :

$$d \text{ Ba } 17,2/4^{\circ} \text{ C.} = 3,740 \text{ à } 1/500^{\circ} \text{ près.}$$

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

I

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié les réactions d'équilibre à l'état fondu suivantes :



Tous ces systèmes sont constitués par deux phases liquides homogènes :

une phase métallique légère : alliage de potassium et de sodium ;

une phase saline lourde : mélange des sels de potassium et de sodium (hydroxydes ou halogénures).

x et $1-x$ étant les concentrations du potassium et du sodium dans la phase métallique, y et $1-y$ étant celles des sels de potassium et de sodium dans la phase saline, nous avons montré qu'une loi d'action de masse de la forme $\frac{(1-x)(y)}{(x)(1-y)} = c$ régit ces équilibres.

La valeur moyenne de la constante c est égale à :

- 0,5 pour l'équilibre aux hydroxydes entre 400 et 700° C. ;
- 11,5 pour l'équilibre aux chlorures à 900° C. ;
- 28,9 pour l'équilibre aux bromures à 800° C. ;
- 56,3 pour l'équilibre aux iodures à 800° C. ;
- 0,29 pour l'équilibre aux fluorures à 1 000° C.

Selon toute vraisemblance, les oscillations irrégulières de c autour de la valeur moyenne sont dues :

1° à des erreurs analytiques, provenant de la forte solubilité des métaux alcalins dans les sels fondus ;

2° à des réactions secondaires, se superposant à la réaction principale.

L'effet thermique accompagnant ces réactions est en général très faible. Une variation de la température d'une centaine de degrés produit une variation de c inférieure aux erreurs d'expériences, exception faite de l'équilibre aux chlorures, où c est égale à 14 à 800° C.

La nouvelle loi d'action de masse de R. Lorenz, dont l'expression est assez compliquée, a été appliquée aux équilibres :



Les résultats montrent que ces systèmes sont représentés d'une façon meilleure par la loi simple.

Cette vérification exigeait la connaissance du volume atomique des métaux alcalins à la température d'équilibre. Pour déterminer ces grandeurs jusqu'alors inconnues, nous avons fait des mesures de densité pour le potassium et pour le sodium entre la température de fusion et 650° C. On a :

$$d_{\frac{t}{4}}^{\text{potassium}} = 0,826 - 0,000222 (t - 62,5),$$

et :

$$d_{\frac{t}{4}}^{\text{sodium}} = 0,9385 - 0,000260 (t - 96,5).$$

(La variation de ces densités en fonction de la température étant linéaire, une extrapolation nous a donné les volumes atomiques cherchés).

II

La seconde partie est consacrée tout d'abord à l'étude de la réaction à l'état fondu :



Voici les principaux résultats que nous en avons pu dégager :

Le calcium et le sodium étant à miscibilité réciproque, une isotherme représentative de la réaction est constituée par trois branches, dont deux correspondent aux systèmes bivariants, formés par la phase saline et une phase métallique unique. La troisième branche, centrale, représente le système monovariant, formé par la phase saline et deux phases métalliques, savoir : solution saturée de calcium dans le sodium et solution saturée de sodium dans le calcium. Aux points de changement de variance, la composition de la phase métallique, constituée soit par une solution saturée de calcium dans le sodium, soit par une solution saturée de sodium dans le calcium, indique la solubilité d'un métal dans l'autre à la température de l'isotherme considérée. L'étude de plusieurs isothermes permet de trouver la variation de ces solubilités en fonction de la température. C'est donc là une méthode générale de détermination de la courbe de solubilité réciproque de deux métaux partiellement miscibles.

Cette méthode a été appliquée aux alliages calcium-sodium dont nous avons dressé le diagramme de solidification complet. Une étude à 712, 850, 975 et 1100° C. de la réaction $2\text{Na} + \text{Cl}^{\text{e}}\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca} + 2\text{Cl}^{\text{e}}\text{Na}$ nous a permis de tracer la courbe de solubilité réciproque de ces deux métaux. Une légère extrapolation montre que le calcium et le sodium sont miscibles en toute proportion au delà de 1180° C.

A cette occasion, nous avons pu vérifier que le calcium très pur fond à 848° C., chiffre identique à celui trouvé récemment par Antropoff et Falk.

Au cours du travail sur les alliages calcium-sodium, nous avons pu découvrir une transformation du calcium solide à 450° C. L'étude de ce phénomène a mis en évidence que ce métal existe sous deux formes allotropiques : l'une, que nous avons appelée la forme α , est stable en dessous de 450° C. ;

l'autre, la variété β , est stable entre 450° C. et la température de fusion. La transformation à 450° C. du calcium α en calcium β se fait d'ailleurs avec une absorption de chaleur de l'ordre de 7 cal./g., chiffre déduit de mesures de pentes, effectuées sur les courbes de solidification enregistrées photographiquement. La variation de la résistivité en fonction de la température d'un cylindre de calcium pur a confirmé l'existence de la transformation. Les constantes électriques du calcium, déterminées au cours de ces mesures sont les suivantes :

$$\frac{1}{\rho} = 2,40 \cdot 10^5 \text{ à } 0^\circ \text{ C. ; } \alpha_{0,100} = \frac{R_{100} - R_0}{100 \cdot R_0} = 0,00414 ;$$

$$\frac{d\rho}{dt} = 7,30 \cdot 10^{-8} \text{ à } 438^\circ \text{ C. ; } \frac{d\rho}{dt} = 1,40 \cdot 10^{-8} \text{ à } 454^\circ \text{ C.}$$

Une étude analogue, entreprise avec le baryum, nous a permis de déceler de même une transformation allotropique de ce métal. A cette occasion, nous avons pu constater que la température de fusion du baryum pur, manipulé exclusivement dans l'argon, se trouve à $710 \pm 2^\circ \text{ C.}$, chiffre bien différent de ceux connus jusqu'à présent. L'existence de la transformation, peu visible sur les courbes de refroidissement, a été vérifiée par des mesures de résistivité. Il en résulte qu'effectivement le baryum se présente sous deux variétés allotropiques : une forme α , stable en dessous de 375° C., et une forme β , stable entre 375° C. et la température de fusion. La chaleur absorbée lors de la transformation du baryum α en baryum β est de l'ordre de 1 cal./g. Voici les constantes électriques du baryum, déterminées au cours de ce travail :

$$\frac{1}{\rho} = 0,28 \cdot 10^5 \text{ à } 0^\circ \text{ C. ; } \alpha_{0,100} = 0,0061 ;$$

$$\frac{d\rho}{dt} = 8,00 \cdot 10^{-7} \text{ à } 370^\circ \text{ C. ; } \frac{d\rho}{dt} = 1,18 \cdot 10^{-7} \text{ à } 380^\circ \text{ C.}$$

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Les nombres placés entre parenthèses dans le texte renvoient aux numéros de cet index.

1. R. LORENZ et collaborateurs. — *Z. anorg. Chem.*, t. 131 à 187, 1923 à 1930.
2. G. F. JAUBERT. — *Bull. Soc. Chim.* (4^e série), t. 3, 1908, p. 1126.
3. R. LORENZ. — *Das Gesetz der chemischen Maseenwirkung*, L. VOSS, Leipzig, 1927.
4. R. LORENZ et R. WINZER. — *Z. anorg. Chem.*, t. 181, 1929, p. 193.
5. LE BLANC et WEYL. — *Ber.*, t. 45, 1912, p. 2300.
6. VAN BLEISWIJK. — *Z. anorg. Chem.*, t. 74, 1912, p. 152.
7. LE BLANC et BRODE. — *Z. Elektrochemie*, t. 8, 1902, p. 697.
8. LE BLANC et CARRIER. — *Z. Elektrochemie*, t. 10, 1904, p. 569.
9. JELLINEK et TOMOFF. — *Z. physik. Chem.*, t. 111, 1924, p. 234.
10. JELLINEK et CZERWINSKI. — *Z. physik. Chem.*, t. 110, 1924, p. 192.
11. HACKSPILL et GRANDADAM. — *Annales de Chimie*, t. 5, 1926, p. 217.
12. HACKSPILL et RINCK. — *C. R.*, t. 185, 1927, p. 463.
13. KAHANE. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 47, 1930, p. 382.
14. H. F. SILL. — *J. Phys. Chem.*, t. 32, p. 466.
15. VON WARTENBERG. — *Z. anorg. Chem.*, t. 151, 1926, p. 328.
16. R. LORENZ et VAN LAAR. — *Z. anor. Chem.*, t. 145, 1925, p. 240.
17. RAMSAY. — *Ber.*, t. 13, 1880, p. 2145.
18. HACKSPILL. — *C. R.*, t. 152, 1911, p. 259.
19. DITTENBERGER. — Landolt-Börnstein, *Tabellen*, dernière édition.
20. H. ZUR STRASSEN. — *Z. anorg. Chem.*, t. 191, 1930, p. 209.
21. KRINGS et SCHACKMANN. — *Z. anorg. Chem.*, t. 202, 1931, p. 99.
22. CARON. — *C. R.*, t. 50, p. 547.

23. MOISSAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 54, 1858, p. 364.
 24. DANNEEL et STOCKEM. — *Z. Elektrochemie*, t. 11, 1905, p. 209.
 25. MUTHMANN, WEISS et METZGER. — *Annalen der Chem.*, t. 355, 1907, p. 137.
 26. MENGE. — *Z. anorg. Chem.*, t. 72, 1911, p. 162.
 27. RENDERS. — *Z. anorg. Chem.*, t. 25, 1900, p. 126.
 28. SANDONI, HIROBE. — Landolt-Börnstein, *Tabellen*, dernière édition.
 29. LORENZ et WINZER. — *Z. anorg. Chem.*, t. 179, 1929, 281.
 30. ANTROPOFF et FALK. — *Z. anorg. Chem.*, t. 187, 1930, p. 405.
 31. HACKSPILL et SCHWARZ. — *Annales de Chimie*, t. 13, 1930, p. 5.
 32. SIEVERTS et BRANDT. — *Z. Elektrochemie*, t. 22, 1916, p. 15.
 33. HARTMANN et MAY. — *Z. anorg. Chem.*, t. 185, 1929, p. 167.
 34. BORNMULLER et MULLER. — *Métallurgie*, t. 7, p. 396.
 35. ANTROPOFF-FRANCK et BORDA. — *Z. angew. Chem.*, t. 45, 1932, p. 49.
 36. ZALESINSKI et ZULINSKI. — *Bull. Académie polonaise*, série A, 1928, p. 479.
 37. GUNTZ. — *Annales de Chimie*, t. 10, 1907, p. 447.
 38. GUNTZ. — *Annales de Chimie*, t. 4, 1905, p. 14.
 39. REMY-GENNETÉ. — *Bull. Soc. Chim.* (4^e série), t. 51, 1932, p. 44.
 40. GUNTZ. — *Chimie et Industrie*, t. 21, 1929, p. 458.
-

TABLE DES MATIÈRES

<i>Introduction.</i>	I
--------------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Equilibre à l'état fondu entre le potassium, le sodium et leurs hydroxydes.	3
<i>Chapitre II.</i> — Equilibre à l'état fondu entre le potassium, le sodium et leurs chlorures	17
<i>Chapitre III.</i> — Equilibre à l'état fondu entre le potassium, le sodium et leurs bromures	26
<i>Chapitre IV.</i> — Equilibre à l'état fondu entre le potassium, le sodium et leurs iodures	32
<i>Chapitre V.</i> — Equilibre à l'état fondu entre le potassium, le sodium et leurs fluorures	37
<i>Chapitre VI.</i> — Densités du potassium et du sodium liquide	43
<i>Chapitre VII.</i> — Application d'une loi d'action de masse aux équilibres entre sels et métaux alcalins	55
<i>Appendice</i>	61

DEUXIÈME PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Equilibre à l'état fondu entre le calcium, le sodium et leurs chlorures	64
<i>Chapitre II.</i> — Diagramme de solidification des alliages calcium-sodium	84
<i>Chapitre III.</i> — Transformation allotropique du calcium à l'état solide	101
<i>Chapitre IV.</i> — Transformation allotropique du baryum à l'état solide	122
<i>Résumé et conclusions</i>	138
<i>Index bibliographique.</i>	142

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Ondes courtes en T. S. F., applications.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 Juin 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

